

Hochauflösende Röntgenspeicherleuchtstoffplatten auf Basis von europiumdotiertem Cäsiumbromid

Image plates with high resolution based on europium doped cesium bromide

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl. Ing. Elmar Kersting aus Münster (Westfalen)

Tag der Einreichung: 12. September 2018, Tag der Prüfung: 22. Januar 2019

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern

2. Gutachten: Prof. Dr. Karsten Durst



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und Geowissen-
schaften
Elektronische Materialeigenschaften

Hochauflösende Röntgenspeicherleuchtstoffplatten auf Basis von europiumdotiertem Cäsiumbromid

Image plates with high resolution based on europium doped cesium bromide

Genehmigte Dissertation von Dipl. Ing. Elmar Kersting aus Münster (Westfalen)

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern

2. Gutachten: Prof. Dr. Karsten Durst

Tag der Einreichung: 12. September 2018

Tag der Prüfung: 22. Januar 2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-86322

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/8632>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen

4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 18. Mai 2019

(E. Kersting)

Abkürzungsverzeichnis

PSL	photostimulierbare Lumineszenz
BaFBr:Eu²⁺	europiumdotiertes Bariumfluorobromid
CsBr:Eu²⁺	europiumdotiertes Cäsiumbromid
PL	Photolumineszenz
CsBr	Cäsiumbromid
IDZ	isoliertes Dipolzentrum
STE	gebundene (engl.: Self-Trapped) Exzitonen
lp/mm	Linienpaare pro Millimeter
MTF	Modulationsübertragungsfunktion (engl.: Modulation Transfer Function)
ESF	Kantenverwaschungsfunktion (engl.: Edge-Spread Function)
LSF	Linienverwaschungsfunktion (engl.: Line-Spread Function)
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapor Deposition)
NIP	Bildplatten mit nadelförmiger Struktur (engl.: Needle Image Plates)
EuBr₃	Europium(III)-Bromid
REM	Rasterelektronenmikroskop
kVp	Kilovolt Peak
HTH	Nacheinander stattfindende Behandlungsschritte einer Bildplatte: Hydratation, Temperaturbehandlung, Hydratation
THTH	Nacheinander stattfindende Behandlungsschritte einer Bildplatte: Temperaturbehandlung, Hydratation, Temperaturbehandlung, Hydratation
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray Diffraction)
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)

Abstract

X-ray image plates based on photostimulable storage phosphors, which are used in the field of medical diagnostics and structural analysis, gained a lot of attention in the last decade. Today's image plates usually consist of BaFBr:Eu^{2+} particles imbedded in an organic binder or needle-like CsBr:Eu^{2+} crystals grown by physical vapor deposition. More recently the feasibility to increase spatial resolution by pressing CsBr:Eu^{2+} into transparent image plates was explored. In the present work the interdependence of structural properties and functional mechanisms during the synthesis of the image plates and their influence on the spatial resolution and the PSL sensitivity are investigated.

A new production route for image plates has been developed, synthesizing CsBr:Eu^{2+} powder from a precipitation reaction of aqueous CsBr solution with ethanol. This new route allows the control of features like a homogeneous grain size and grain shape of the obtained powder. After drying and subsequent compacting the powder, disk-like samples were fabricated and their resulting photo-stimulated luminescence (PSL) properties like yield and spatial resolution were determined. It will be shown that hydration of such disks causes the CsBr:Eu^{2+} powder to recrystallize starting from humidity exposed surfaces into the sample interior up to a completely polycrystalline sample resulting in a decreasing PSL yield and an increasing resolution. Subsequent annealing leads to a grain refinement combined with a large PSL yield increment and a minor effect on the spatial resolution. By first annealing the as made disk one observes a strong increment of the PSL yield and almost no effect on the spatial resolution. During subsequent hydration the recrystallization is hindered with minor structural changes of the grains. The related PSL yield drops slightly with increasing hydration time and the spatial resolution drops considerably. The obtained PSL properties with respect to structure will be discussed within a simple model.

Further europium-rich phases develop between the storage phosphor particles during synthesis and are transformed to CsEuBr_3 and $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ during annealing and hydration, respectively. These phases have considerable influence on the PSL yield and the structural changes during above mentioned treatments. During hydration europium ions of the dissolved phases are incorporated into the storage phosphor by the recrystallisation. Annealing leads to formation of a less readily soluble phase causing the hinderance for recrystallisation during subsequent hydration.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Ziel und Fragestellung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundprinzip des bildgebenden Verfahrens mit Röntgenspeicherleuchtstoffplatten	5
2.2	Röntgenstrahlung	7
2.3	Funktionsweise des Speicherleuchtstoffs europiumdotiertes Cäsiumbromid (CsBr:Eu^{2+})	11
2.3.1	Physikalische und chemische Eigenschaften	12
2.3.2	Lumineszenz-Mechanismen	13
2.4	Eigenschaften und Herstellungsverfahren von Röntgenspeicherleuchtstoffplatten	23
2.4.1	Einfluss der Streueigenschaften der Bildplatte auf ihre Auflösung und ihre Empfindlichkeit	23
2.4.2	Abhängigkeit der Parameter von der Herstellungsmethode	24
3	Experimente und Methoden	29
3.1	Herstellung der Bildplatten	29
3.1.1	CsBr:Eu^{2+} -Pulver	29
3.1.2	CsBr:Eu^{2+} -Pellets	32
3.2	Charakterisierung der Bildplatten	33
3.2.1	Räumliche Auflösung	33
3.2.2	Photostimulierte Lumineszenz	36
3.2.3	Photolumineszenz	38
3.2.4	Röntgenlumineszenz	38
3.2.5	Absorptionsmessungen	39
3.2.6	Querschnitts- und Oberflächenaufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskops	40
4	Hochauflösender Scanner für Röntgenspeicherleuchtstoffplatten	43
4.1	Aufbau und Funktionsweise	43
4.2	Abhängigkeit der Auflösung von Durchführungs- und Probenparametern	44
4.3	Beispiele von Röntgenbildern verschiedener Objekte	46

5 Einfluss der Synthese-Parameter auf die räumliche Auflösung und die Morphologie	49
5.1 Räumliche Auflösung	49
5.2 Optisches Erscheinungsbild	51
5.3 Morphologie	54
5.3.1 Oberfläche	55
5.3.2 Bulk	57
5.4 Diskussion der Ergebnisse	67
6 Einfluss der Synthese-Parameter auf die funktionellen und optischen Eigenschaften	71
6.1 Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Konzentration	71
6.2 Photostimulierbare Lumineszenz (PSL) der Bildplatten	78
6.2.1 PSL-Ausbeute	78
6.2.2 PSL-Spektren	85
6.3 Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Eigenschaften	90
6.3.1 Fluoreszenz-Spektren	90
6.3.2 Phosphoreszenz-Spektren	93
6.4 Transparenz und Absorptionsmessungen	95
6.4.1 Konzentration der F-Zentren	95
6.4.2 Absorbanz	97
6.5 Röntgenlumineszenz	99
6.6 Zusammenfassung der optischen Untersuchungen	101
7 Zusammenfassung	107
Abbildungsverzeichnis	111
Tabellenverzeichnis	115
Literaturverzeichnis	117
Lebenslauf	125
Danksagung	127

1 Einleitung und Fragestellung

1.1 Hintergrund

Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch W. C. Röntgen [1] im Jahre 1896 wurden schnell Anwendungsmöglichkeiten für diese neue Art der Strahlung gefunden. Bereits im selben Jahr wurde ihre Anwendung in der medizinischen Diagnostik in Form von Röntgenbildern vorgestellt [2, 3]. Röntgenbilder sind eine Art Schattenbild der das zu untersuchende Objekt durchdringenden Röntgenstrahlung. Ein hinter dem Objekt befindlicher, fotografischer Film mit lichtempfindlichen Silberhalogenid-Partikeln die sich bei Belichtung schwarz färben, detektiert die nicht absorbierten Röntgenstrahlen. Das Bild entsteht durch den von der Art des bestrahlten Materials stark abhängigen Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlung. Das erste veröffentlichte Röntgenbild ist eine Aufnahme der ringtragenden Hand von Frau Röntgen und wurde auf einem fotografischen Film entwickelt [1]. Da Silberhalogenid gegenüber Röntgenstrahlung relativ unempfindlich ist, werden nur circa drei bis fünf Prozent der auf den Röntgenfilm auftreffenden Röntgenstrahlung absorbiert und führen zur Belichtung des Filmes. Sehr schnell wurden die Gefahren dieser neuen Strahlung erkannt und erste Maßnahmen zur Steigerung der Empfindlichkeit der Filme bzw. zur Reduzierung der benötigten Dosis, wie die Verwendung einer Verstärkerfolie (Szintillator) [2], vorgestellt. Der Szintillator absorbiert die Röntgenstrahlung effektiv und über die Erzeugung von Lumineszenzlicht wird ein normaler photographischer Film belichtet. Dieses Film-Folien-System hat den Vorteil einer stark gesteigerten Empfindlichkeit, welche jedoch auf Kosten der räumlichen Auflösung geht [4, 5].

Noch heute wird dieses Film-Folien-System mit einigen Verbesserungen und Optimierungen benutzt. So wird eine Sandwich-Struktur aus Szintillator-Film-Szintillator zur effektiveren Belichtung des Films verwendet. Dieses System besitzt jedoch auch einige grundlegende Nachteile. Der photographische Film muss nass-chemisch entwickelt werden. Der Dynamikbereich für die Röntgendosis umfasst nur zwei bis drei Größenordnungen, und die benötigte Röntgendosis muss vor jeder Aufnahme abgeschätzt werden, um eine Unter- oder Überbe-

lichtung zu vermeiden. Der Film kann nicht wieder verwendet werden und eine digitale Speicherung oder Nachbearbeitung der Röntgenbilder ist auch nicht vorgesehen.

1983 wurde die Röntgenspeicherleuchtstoffplatte (kurz: Bildplatte) als neues Detektorsystem vorgestellt [6]. Absorbieren diese Bildplatten nun Röntgenstrahlung werden proportional zur aufgenommenen Energie Elektron-Loch-Paare im Material erzeugt, von denen einige in metastabilen Fallenzuständen gespeichert werden. Um dieses Schattenbild auszulesen, wird die Bildplatte Punkt für Punkt mit einem Laser abgerastert. Die so eingebrachte Energie befreit die gespeicherten Elektronen aus ihren Fallen, welche dann mit den gespeicherten Löchern rekombinieren können. Die dabei freiwerdende Energie führt zu einer Lichtemission. Dieser Vorgang wird photostimulierbare Lumineszenz (PSL) genannt. Die PSL wird detektiert und die Intensitätsverteilung über den Ort ergibt das Röntgenbild.

Bildplatten besitzen einige Vorteile gegenüber dem Filmsystem: Der dynamische Bereich, in dem eine lineare Abhängigkeit des zu messenden Signals (PSL-Intensität) von der eingestrahlten Röntgendosis besteht, ist mit bis zu acht Größenordnungen deutlich größer [7]. Die zur Erzeugung eines Röntgenbildes benötigte Minstdosis ist niedriger [8]. Die Bildplatte kann mehrere tausendmal wiederverwendet werden und es wird keine nass-chemische Entwicklung benötigt. Das Röntgenbild liegt direkt in digitaler Form vor, kann daher ohne Platzbedarf für Aktenschränke gelagert werden. Die Bildqualität kann mit Bildbearbeitungssoftware verbessert und die Auswertung vereinfacht werden.

Der bekannteste und kommerziell verbreitetste Röntgenspeicherleuchtstoff ist europium-dotiertes Bariumfluorobromid (BaFBr:Eu^{2+}). Dieser liegt aufgrund seiner Matlockit-Kristallstruktur normalerweise in Pulverform vor. Der Aufbau einer solchen Bildplatte besteht aus einem stabilisierenden Substrat, beschichtet mit einem organischen Binder, in dem Partikel des Röntgenspeicherleuchtstoffes eingebettet sind. Ein Nachteil, welcher sich aus diesem Partikel-Binder-Gemisch und den Eigenschaften von BaFBr:Eu^{2+} ergibt, ist eine relativ geringe räumliche Auflösung im Vergleich zum Röntgenfilm. Dies wird durch die Streuung des Anregungslichtes an den im Binder liegenden Partikeln aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes verursacht.

Seit den 2000er Jahren wird CsBr:Eu^{2+} als vielversprechende Alternative zu BaFBr:Eu^{2+} untersucht. Es zeigt hervorragende Speichereigenschaften [8–11] und bietet aufgrund seiner kubischen Kristallstruktur vielversprechende Arten der Bildplattenherstellung. So kann es durch physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapor deposition, PVD) in einer Nadelstruktur abgeschieden werden. Diese Art der Herstellung hat dem Binder-Pulver-Gemisch gegenüber den Vorteil einer besseren Auflösung und Empfindlichkeit, da die Na-

deln als Lichtleiter fungieren und die laterale Streuung des Anregungs- und Emissionslichtes verringern [10, 11]. Eine weitere Verbesserung der Auflösung bieten transparente Glaskeramiken [12–14]. Diese zeigen zwar eine gute Auflösung, haben jedoch eine zu geringe Empfindlichkeit.

CsBr:Eu²⁺ kann aufgrund seines isotropischen Brechungsindex theoretisch transparent hergestellt werden. Eine polykristalline, aus CsBr:Eu²⁺-Pulver gepresste Bildplatte könnte eine sehr geringe Lichtstreuung verursachen und so eine Alternative mit guter Empfindlichkeit und hoher Auflösung zu den Glaskeramiken und den gebundenen Pulverschichten darstellen.

1.2 Ziel und Fragestellung

Erste Versuche durch Winch et al. zeigten, dass die Herstellung (semi-)transparenter Bildplatten durch das Pressen von CsBr:Eu²⁺-Pulver prinzipiell möglich ist [15]. Frisch gepresste Bildplatten zeigen eine gute Transparenz, haben jedoch eine geringe Empfindlichkeit. Diese kann durch Nachbehandlungen der Bildplatte, wie dem Aussetzen einer Luftfeuchtigkeit (Hydratation) und/oder einer Temperaturbehandlung stark gesteigert werden. Diese Nachbehandlungen führen jedoch zu einer Eintrübung der Bildplatte und zu einer Abnahme der Transparenz.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, hochauflösende Bildplatten mit guter Empfindlichkeit aus gepresstem CsBr:Eu²⁺-Pulver herzustellen und die Prozesse bei der Hydratation und Temperaturbehandlung, die für die Steigerung der Empfindlichkeit [11, 16–18] und die Eintrübung verantwortlich sind, zu analysieren. Insbesondere sollte die Frage beantwortet werden, wie die Eintrübung die räumliche Auflösung und die Empfindlichkeit der Bildplatte beeinflusst.

Zur besseren Untersuchung der Morphologie wurde ein neues Verfahren zur Herstellung eines Pulvergemisches mit homogener Korngrößenverteilung entwickelt. Aus diesem Pulver gepresste Bildplatten wurden alternierenden Abfolgen einer Temperaturbehandlung und Hydratation ausgesetzt und die Veränderungen der Bildplatten-Morphologie bestimmt. Zur Bestimmung der räumlichen Auflösung wurde ein Präzisions-Scanner entworfen und verwirklicht. Die Entwicklung der Empfindlichkeit der Bildplatten über die verschiedenen Behandlungsschritte wurde bestimmt und das Ergebnis durch die Messung verschiedener optischer Eigenschaften mit funktionellen Veränderungen des Materials und des PSL-aktiven Zentrums in Verbindung gebracht.



2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundprinzip des bildgebenden Verfahrens mit Röntgenspeicherleuchtstoffplatten

Die Grundvoraussetzung für Röntgenspeicherleuchtstoffe sind die Generierung von Defekt- bzw. Speicherzentren durch Röntgenstrahlung und ihre photostimulierbare Auslesbarkeit. Zur Aufnahme eines Röntgenbildes wird ein Objekt mit einer dahinter positionierten Röntgenspeicherleuchtstoffplatte mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Je nach Elementverteilung des zu untersuchenden Objekts wird unterschiedlich viel der eingestrahnten Röntgenstrahlung absorbiert und der nicht absorbierte Anteil trifft auf die Bildplatte. Dort erzeugen die einfallenden Röntgenquanten Elektron-Loch-Paare, welche dann in Kristalldefekten, sogenannte Speicherzentren, gefangen werden können. Die Konzentration dieser Zentren ist proportional zu der Dosis der eingefallenen Röntgenstrahlung und ihre Dichteverteilung ergibt somit ein Abbild der Element- und Dichteverteilung des untersuchten Objektes. Dem Speichermechanismus folgt der Auslesevorgang der so gespeicherten Information. Dies geschieht durch die orts aufgelöste Messung der photostimulierten Lumineszenz (PSL), deren Intensität direkt von der Konzentration der besetzten Speicherzentren abhängt. Die Emission der PSL wird durch Bestrahlung der Bildplatte mit Stimulationslicht angeregt. Das durch einen Photomultiplier gemessene analoge Signal der PSL-Intensität wird digitalisiert und mit Hilfe eines Computers dargestellt. Abschließend können nicht ausgelesene Speicherzentren mit einer großflächigen Bestrahlung mit Stimulationslicht ausgelesen und die Bildplatte so zur weiteren Verwendung gelöscht werden. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Verlauf des bildgebenden Verfahrens mit Röntgenspeicherleuchtstoffplatten.

Eine gute Bildplatte sollte folgende Eigenschaften besitzen [20, 21]:

- **Hohe PSL-Intensität:** Für die Aufnahme eines Röntgenbildes mit ausreichendem Kontrast wird eine gewisse Mindestintensität der PSL benötigt. Um eine möglichst hohe PSL-Ausbeute bei möglichst kleiner, patientenschonender Röntgendosis zu erhalten,

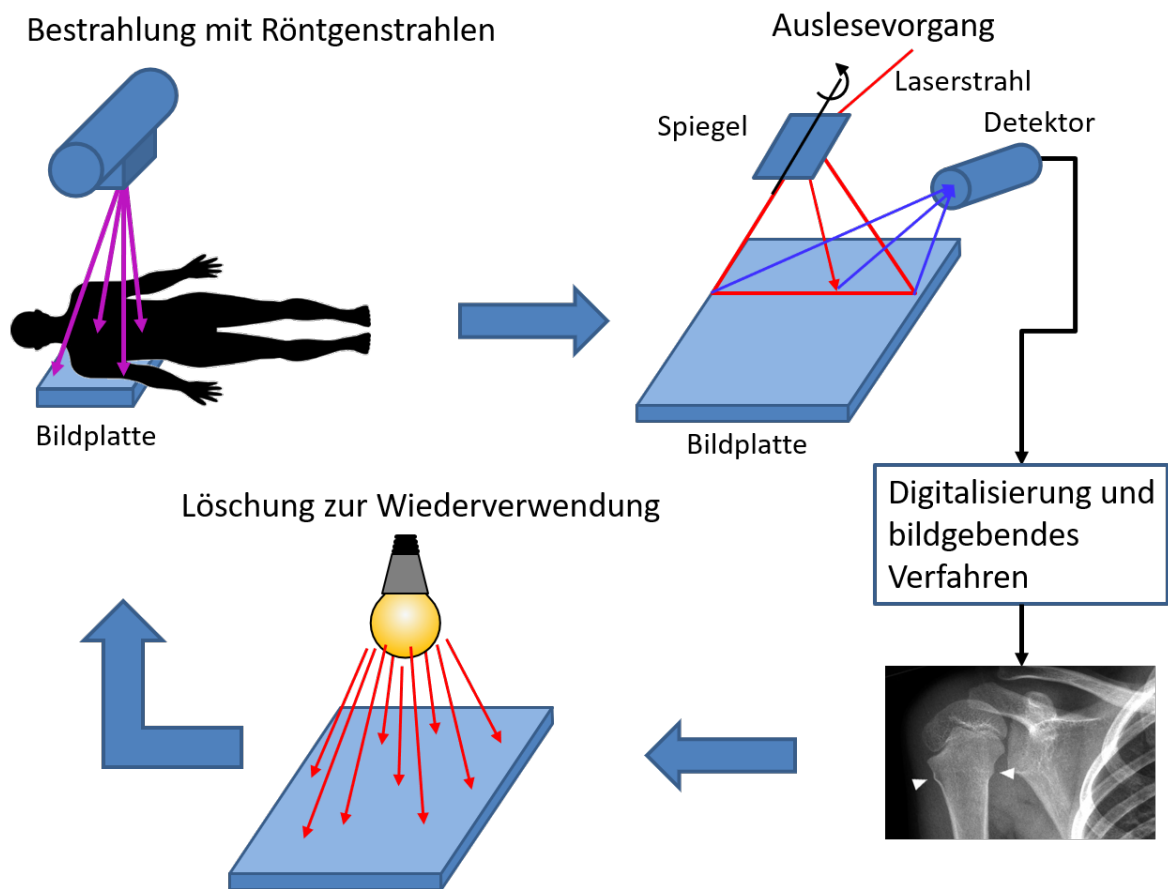


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des bildgebenden Verfahren mit Röntgenspeicherleuchtstoffplatten nach [19].

muss das Material sowohl eine hohe Röntgenabsorption als auch eine hohe Konversionseffizienz aufweisen. Die Konversionseffizienz gibt die Energie der emittierten PSL pro Fläche und pro absorbierte Röntgenenergie an. Die bei der Rekombination der gespeicherten Ladungsträger freiwerdende Energie sollte demnach möglichst vollständig in PSL-Emission umgewandelt werden. Ebenso hängt die PSL-Ausbeute von der zum Auslesen der gespeicherten Information benötigten Energie des Stimulationslichtes ab. Diese Eigenschaft wird Stimulationsenergie genannt und gibt die Energie des Ausleaselasers pro Fläche an, die benötigt wird um 63 % der gespeicherten Energie freizugeben. Um eine ausreichende Emission zu erhalten, muss die Oszillatorstärke für den angeregten Fallenzustand groß und die Rekombinationswahrscheinlichkeit hoch sein. Die der PSL-Intensität zugeordnete Eigenschaft der Bildplatte wird ihre Empfindlichkeit genannt.

-
- **Geeignete Wellenlängen:** Die Wellenlänge der Emission und die Wellenlänge des Stimulationslichtes sollten so weit auseinander liegen, dass eine effektive spektrale Trennung möglich ist. Das erleichtert die Detektion der um einen Faktor von 10^5 bis 10^9 im Vergleich zum Anregungslaser schwächeren Intensität der emittierten PSL. Ebenso sollte das Stimulationslicht keine Elektron-Loch-Paare durch Anregung im Material erzeugen, die zur PSL beitragen könnten.
 - **Geringes Nachleuchten:** Die mittlere Lebensdauer der Lumineszenz sollte so gering sein, dass bei einem schnellen Abscannen der Bildplatte kein Nachleuchten eines bereits ausgelesenen Pixels detektiert wird.
 - **Zeitliche Stabilität der Aufnahme:** Eine stabile Speicherung der Elektronen und Löcher nach der Bestrahlung ist von Vorteil. Laut Leblans [22] liegt der PSL-Verlust einer Bildplatte, die eine Stunde in Dunkelheit und bei Raumtemperatur gelagert wurde, bei 10 % bis 25 %.
 - **Zeitliche Stabilität der Bildplatte:** Die Bildplatte sollte am besten keine oder nur eine geringe Degradation ihrer Eigenschaften im Laufe der Zeit haben. Umgebungsbedingungen wie Licht und Luftfeuchtigkeit sollten keinen Einfluss mehr auf die Bildplatte haben. Ebenso sollte eine eventuell auftretende permanente Schädigung der Bildplatte durch die Bestrahlung gering sein.
 - **Wiederverwendbarkeit:** Die Röntgenspeicherleuchtstoffplatte sollte wiederverwendbar sein. Die gespeicherte Information sollte durch eine kurze Belichtung mit Stimulationslicht vollständig gelöscht werden können.

Zusätzlich zu den bereits genannten Eigenschaften, die größtenteils vom Material der Bildplatte abhängen, gibt es noch die Eigenschaft der räumlichen Auflösung. Sie gibt an wie gut Details des untersuchten Objektes auf dem aufgenommenen Röntgenbild wiedergegeben werden können. Je nach Anwendungsgebiet ist die maximal erreichbare Auflösung der Bildplatte ihre wichtigste Eigenschaft. Im Kapitel 3.2 wird der Begriff der räumlichen Auflösung genauer definiert und die in dieser Arbeit verwendete Methode ihrer Bestimmung erläutert.

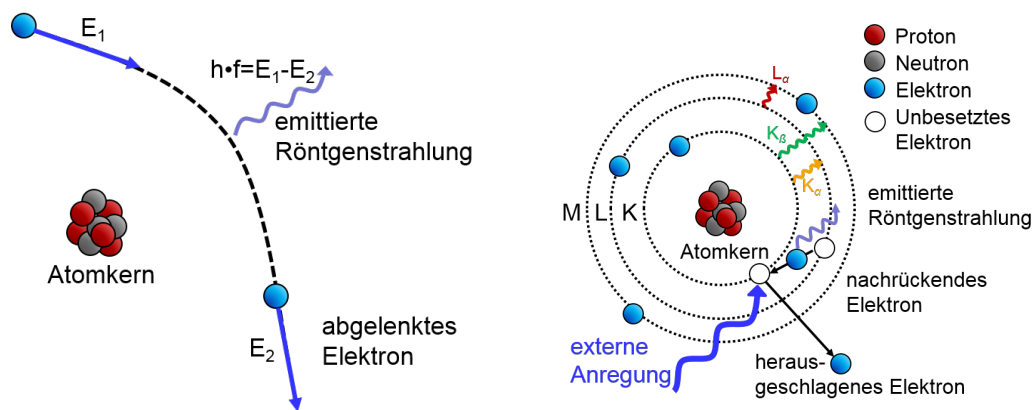
2.2 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung bezeichnet elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge zwischen 0,01 nm und 1 nm und einer entsprechenden Energie zwischen 1,25 keV und 125 keV. Im

elektromagnetischen Spektrum liegen sie zwischen ultravioletter Licht und Gammastrahlung.

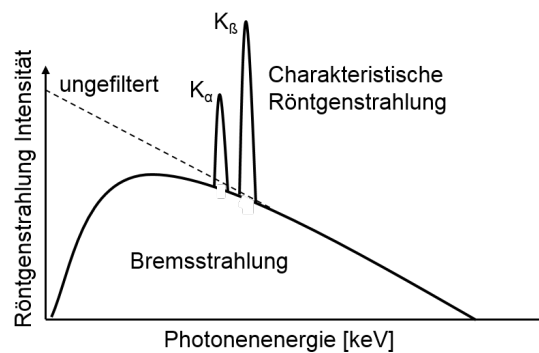
Erzeugung

Es gibt zwei verschiedene Mechanismen zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. Zum einen entsteht sie bei starker Beschleunigung geladener Teilchen und zum anderen durch energetische Übergänge innerhalb der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen [23]. Bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen mit Röntgenröhren werden beide Mechanismen ausgenutzt. Dazu werden mittels einer Glühkathode freie Elektronen im Ultrahochvakuum erzeugt und in Richtung einer metallischen Anode beschleunigt. Trifft das beschleunigte Elektron auf die Anode, kann es seine Energie durch zwei verschiedene Prozesse verlieren. Das Elektron kann durch elektrostatische Wechselwirkung mit dem Coulombfeld eines Atomkerns der Anodenatome stark abgebremst oder umgelenkt werden und gibt dabei einen Teil seiner Energie in Form von Röntgenstrahlung ab. Die schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 2.2 (a) zu sehen. Die Energieverteilung dieser Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung genannt, ist kontinuierlich mit einem Energiemaximum bzw. Wellenlängenminimum, das der vollen kinetischen Energie der abgebremsten Elektronen entspricht. Beim zweiten Prozess überträgt das beschleunigte, energiereiche Elektron seine Energie durch einen unelastischen Stoß auf ein gebundenes Elektron einer inneren Schale eines Anodenatoms. Die Lage der Schale spiegelt dabei das Energieniveau des Elektrons wieder und die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dabei durch die Form des entsprechenden Atomorbitals gegeben. Meistens übersteigt die übertragene Energie die Bindungsenergie des Elektrons und das Atom wird ionisiert. Die entstandene Lücke in der inneren Schale wird von einem Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt und die dabei frei werdende Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung freigesetzt. Da die Energiedifferenz elementspezifisch ist, wird die entstehende Strahlung 'charakteristische Röntgenstrahlung' genannt. Abbildung 2.2 (b) zeigt eine schematische Darstellung dieses Prozesses. Das Spektrum der von der Röntgenröhre emittierten Röntgenstrahlen ist eine Überlagerung der Bremsstrahlung und der charakteristischen Röntgenstrahlung und in Abbildung 2.2 (c) dargestellt. In Röntgenröhren kommt häufig ein Filter zur Absorption des niederenergetischen Anteils der Strahlung zum Einsatz. Dieser Vorgang wird Aufhärtung der Strahlung genannt. Eine weitere mögliche Quelle von Röntgenstrahlung sind Teilchenbeschleuniger. In ihnen entsteht bei ausreichender Teilchen-



(a) Beschleunigung eines Ladungsträgers

(b) Energetische Übergänge



(c) Resultierendes Spektrum

Abbildung 2.2: Erzeugung von Röntgenstrahlung in Röntgenröhren nach [23] durch (a) Beschleunigung eines Ladungsträgers (kontinuierliche Bremsstrahlung) und (b) energetischen Übergängen in Atomen (charakteristische Röntgenstrahlung). Das resultierende Spektrum der Röntgenstrahlen (c).

energie und Stärke des Magnetfeldes durch Ablenkung und somit Beschleunigung geladener Teilchen eine Art Bremsstrahlung.

Wechselwirkung mit Materie

Aufgrund ihrer hohen Energie kann Röntgenstrahlung gut Materie durchdringen, wird dabei jedoch durch Wechselwirkung mit den Atomen im Material abgeschwächt. Die Intensität I der nicht absorbierten Strahlung ist nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz

$$I = I_0 e^{-\mu_{\text{tot}} d} \quad (2.1)$$

proportional zur eingestrahlten Intensität I_0 und sowohl von der im Material zurückgelegten Strecke d also auch dem stoffspezifischen Absorptionskoeffizienten μ_{tot} exponentiell abhängig. μ_{tot} setzt sich dabei aus dem Beitrag der drei Hauptmechanismen der Absorption zusammen: Photoeffekt, Compton-Effekt und Paarbildung [24]. Welcher Prozess die dominante Rolle spielt, hängt dabei von der Ordnungszahl der Elemente des bestrahlten Materials und der Wellenlänge bzw. Energie der verwendeten Röntgenstrahlung ab. Paarbildung findet aufgrund der zur Erzeugung eines Elektron-Positron-Paares benötigten Energie von $2m_e c^2 \approx 1024 \text{ keV}$ nur bei höheren Gammastrahlenergien statt und spielt somit bei den in dieser Arbeit verwendeten Energien von bis zu 75 keV keine Rolle. Für niedrige Energien von unter $\sim 25 \text{ keV}$ ist der Photoeffekt für alle Elemente der dominierende Prozess. Für höhere Energien wird der Beitrag der Absorption durch Compton-Streuung, vor allem für leichte Elemente, immer größer. So leisten z.B. für Calcium ($Z=20$) bei ca. 100 keV beide Prozesse einen vergleichbaren Anteil an der Absorption. Für die bei der Radiographie verwendeten Röntgenenergien und untersuchten Materialien spielt also meistens der Photoeffekt die dominante Rolle mit einem geringen Anteil an Compton-Streuung.

Compton-Streuung: Bei der Compton-Streuung streut das Röntgenphoton elastisch an ungebundenen oder schwach gebundenen Elektronen des bestrahlten Materials, wobei ein Teil seiner Energie an das gestreute Elektron übertragen wird. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.3 (a) dargestellt. Die Gesamtenergie und der Impuls bleiben dabei erhalten, die Energie des Elektrons hängt somit vom Streuwinkel ab [24]. Der Abschwächungskoeffizient der Compton-Streuung, der nahezu unabhängig von der Ordnungszahl ist, ist nur von der Energie der Röntgenstrahlung abhängig und nimmt mit steigender Energie ab [25].

Photoeffekt: Bei dem Photoeffekt überträgt das Röntgenphoton seine gesamte Energie auf ein stark gebundenes Elektron aus einer inneren Schale des Atoms. Dieses wird dadurch entweder auf eine höhere Schale gehoben oder überwindet seine Bindungsenergie, wodurch das Atom ionisiert wird. Die entstandene Leerstelle in der Elektronenschale wird durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt und die dabei freiwerdende Energie entweder als niederenergetische Fluoreszenz abgestrahlt oder an ein anderes Elektron übertragen, welches dann als Auger-Elektron emittiert wird. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.3 (b) verdeutlicht. Der Abschwächungskoeffizient der Röntgenstrahlen durch den Photoeffekt hängt sehr stark von der Ordnungszahl ($\approx Z^5$) des Materials und von der Energie der Strahlung ab ($\approx 1/E^{3,5}$) [26]. Überschreitet die Energie der einfallenden Röntgenstrahlen die Energiedifferenz zwischen zwei bestimmten Schalen, nimmt die Wahrscheinlichkeit für den Absorptionsprozess sprunghaft zu. Diese Absorptionskante ist in der schematischen Darstellung des aus den drei

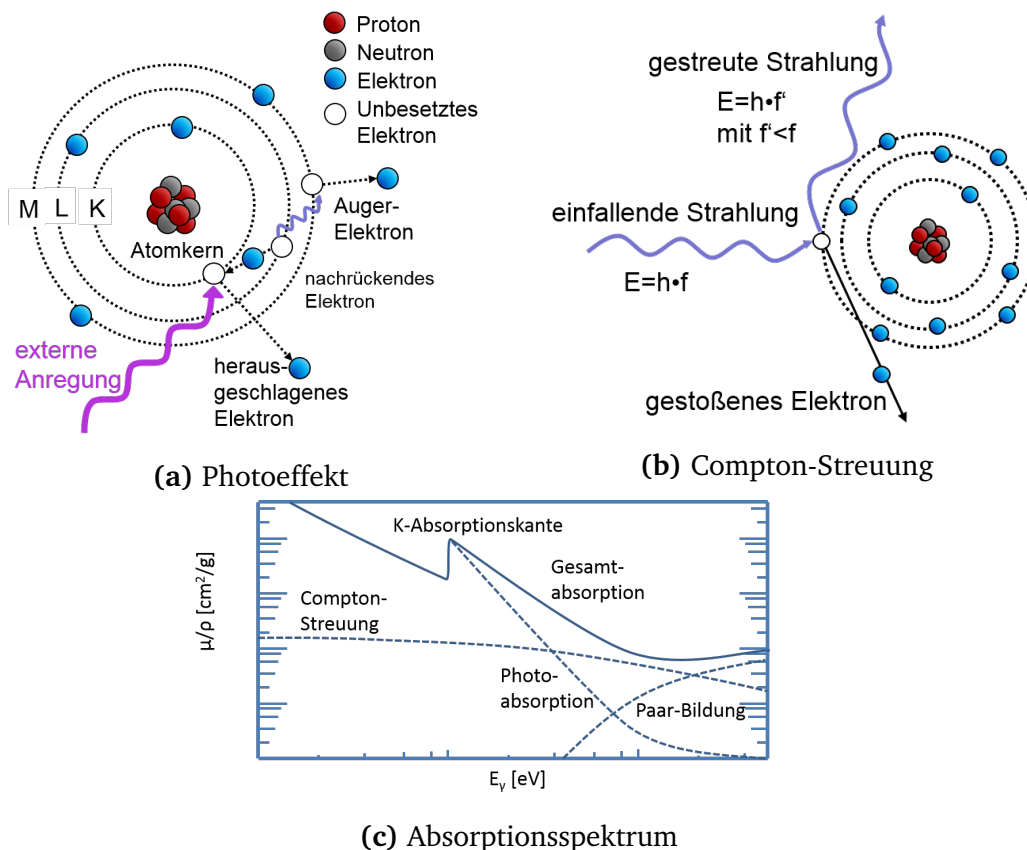


Abbildung 2.3: Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie: (a) Photoeffekt und (b) Compton-Streuung. Eine schematische Darstellung des resultierenden Absorptions-Spektrums (c).

Prozessen resultierenden Absorptionskoeffizienten in Abbildung 2.3 (c) exemplarisch für die K-Schale gezeigt.

Zusammen ergeben die Compton-Streuung und die Absorption durch den Photoeffekt eine Gesamtabschwächung der Röntgenstrahlung, die von der vierten Potenz der Ordnungszahl des bestrahlten Stoffes abhängt [25]. Diese materialspezifische Abhängigkeit der Absorption macht das Prinzip der Radiographie erst möglich. So lassen sich Unterschiede in der Elementverteilung (z.B. Knochen im Körper, Risse in Bauteilen, etc.) mittels Röntgenbildern sichtbar machen.

2.3 Funktionsweise des Speicherleuchtstoffs CsBr:Eu²⁺

Der in dieser Arbeit zur Herstellung der Bildplatten verwendete Speicherleuchtstoff ist europiumdotiertes Cäsiumbromid (CsBr:Eu²⁺). In diesem Kapitel werden zunächst seine physikalischen und chemischen Eigenschaften vorgestellt und anschließend die aus der Literatur

bekannten Informationen zu seinen Lumineszenzeigenschaften dargestellt. Es werden die materialspezifische Fluoreszenz, die Phosphoreszenz sowie die photstimulierte Lumineszenz mit ihrem Speicher und Auslesemechanismus behandelt.

2.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Matrixmaterials Cäsiumbromid CsBr sind in der Tabelle 2.1 aufgezeigt.

Tabelle 2.1: Chemische und physikalische Kenngrößen von Cäsiumbromid [27].

Kenngröße [Einheit]	Wert
Molmasse [g/mol]	212,809
Dichte [g/cm ³]	4,44
Schmelzpunkt [°C]	636
Siedepunkt [°C]	1300
Löslichkeit _{Wasser} [g/L]	1230
Löslichkeit _{Ethanol} [g/L]	~ 1
Raumgruppe	Pm3m, kubische CsCl-Struktur
Gitterparameter [Å]	4,2953
Bandlücke [eV]	7,3

Um ein für Bildplatten geeignetes, PSL-fähiges Material zu erhalten, muss das CsBr mit einem sogenannten Aktivator-Element dotiert werden. Der erste auf dotiertem CsBr basierende Speicherleuchtstoff war ein mit Indium oder Gallium dotierter Einkristall [28]. Eine Verbesserung der PSL-Eigenschaften, vor allem der Konversionseffizienz und der Stimulationsenergie (Intensität bzw. Energie des zur Auslesung benötigten Stimulationslichtes), konnte mit einer Dotierung mit zweiwertigen Europium erreicht werden [11, 19]. Eine Europiumkonzentration von ca. 0,2 mol% wird häufig in der Literatur und auch in dieser Arbeit verwendet.

Im Vergleich zu dem bisher hauptsächlich verwendeten Material BaFBr:Eu²⁺ zeigt CsBr:Eu²⁺ einige interessante Eigenschaften. So kann es in einer Nadelstruktur aufgedampft werden, wodurch die Auflösung der resultierenden Bildplatten verbessert wird [9]. Eine weitere wichtige Eigenschaft von CsBr:Eu²⁺ ist, dass es aufgrund seiner kubischen Struktur durch Pressen prinzipiell transparent hergestellt werden kann, wodurch eine weitere Verbesserung

der Auflösung erzielt werden könnte. Die Kristallstruktur von CsBr ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

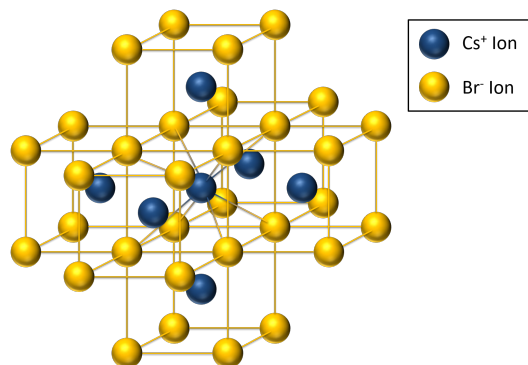


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der CsBr-Kristallstruktur (nach [29]).

2.3.2 Lumineszenz-Mechanismen

Von Lumineszenz wird gesprochen, wenn ein Material von außen zugeführte Energie nicht oder nicht vollständig in Wärme umwandelt, sondern in Form von Licht emittiert [30, 31]. Die aufgenommene Energie führt zu einer Anregung von Elektronen im Material, die unter Lichtemission in ihren Grundzustand zurückfallen. Die Emission wird nach der Art der Anregung benannt: Erfolgt die Anregung z.B. durch Photonen, meist im sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich, wird von Photolumineszenz gesprochen. Erfolgt die Emission quasi zeitgleich (innerhalb von 10^{-8} s [31]) mit der Absorption der Strahlung, wird von Fluoreszenz gesprochen. Wird die aufgenommene Energie über einen längeren Zeitraum hinweg abgegeben, so spricht man von Phosphoreszenz. Dieses Nachleuchten kann eine Dauer von Sekundenbruchteilen bis hin zu Stunden oder sogar Tagen aufweisen. In Röntgenspeicherleuchtstoffen wird die absorbierte Energie der Röntgenstrahlung in Form von Kristalldefekten gespeichert, welche erst durch eine weitere Anregung mit niedrigenergetischem roten Licht zur Desaktivierung unter Emission von blauem Licht gebracht werden. Dieser Vorgang wird photostimulierte Lumineszenz genannt. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit relevanten Arten der Photolumineszenz, die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz, sowie die photostimulierte Lumineszenz des verwendeten Speicherleuchtstoffs CsBr:Eu²⁺ genauer diskutiert.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Zunächst werden die bei der Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz auftretenden Prozesse allgemein und im Anschluss auf CsBr:Eu²⁺ bezogen besprochen.

Auf das luminisierende Material auftreffende elektromagnetische Wellen werden absorbiert und regen dabei Elektronen aus ihren Grundzuständen in energetisch höher liegende Zustände an. Ist die aufgenommene Energie höher als die Bindungsenergie, wird das Atom ionisiert und das Elektron befindet sich frei beweglich im Kristallgitter. Die Relaxation bzw. Rückkehr in den Grundzustand kann auf unterschiedliche Arten erfolgen und wird anhand des Jablonski-Diagramms [32], für dessen besseren Verständnis ein Ausflug in die Quantenmechanik vonnöten ist, in Abbildung 2.5 veranschaulicht: Die Energiezustände der Elektronen innerhalb der einzelnen Schalen sind in weitere Unterschalen bzw. Zustände eingeteilt. Der Zustand jedes Elektrons wird durch seine vier Quantenzahlen, die Hauptquantenzahl n , die Nebenquantenzahl $l=0,\dots,n-1$, die magnetische Drehimpulsquantenzahl m_l und die magnetische Spinquantenzahl m_s , bestimmt. Die Hauptquantenzahl beschreibt dabei die Schale ($1=K, 2=L,\dots$) und die Nebenquantenzahl die Form des Atomorbitals (s,p,d,f,\dots). Jeder Zustand darf gemäß dem Pauli-Prinzip nur einmal besetzt sein. Die Elektronenkonfiguration gibt die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Energiezustände an (z.B. Helium: $1s^2$, zwei Elektronen in dem s-Orbital der K-Schale; Lithium: $[\text{He}]2s^1$, zusätzlich zu den besetzten Zuständen des Heliums befindet sich ein Elektron in dem s-Orbital der L-Schale). Ob ein Übergang zwischen zwei Energiezuständen möglich ist, wird durch die sogenannten Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge bestimmt. Die Grundvoraussetzung ist, dass der Impuls des Systems (Atom/Ion und Photon) erhalten bleibt. Daraus ergeben sich folgende Auswahlregeln für einen erlaubten Übergang: $\Delta m_l = \pm 0$ und $\Delta l = \pm 1$. In Mehratomsystemen kommt es durch Wechselwirkung mit der Umgebung zu einer 'Aufweichung' dieser Regel, so dass auch verbotene Übergänge, wenn auch statistisch selten (d.h. langsam), stattfinden können.

Nach der Anregung befindet sich das Elektron in einem energetisch ungünstigen, nicht stabilen Singulett-Zustand (S^*) und strebt danach in seine ursprüngliche Schale (S_0) zurückzukehren. Diese Rückkehr in den Grundzustand wird Desaktivierung genannt. Die dabei frei werdende Energie wird entweder als Licht emittiert oder als thermische Energie auf das Material übertragen. Die Desaktivierung der angeregten Zustände (S^*) in niedrigere angeregte Zustände (S_1) erfolgt zunächst meistens über eine Schwingungsrelaxation (SR), bei der die Energie an niedrigere Schwingungs- und Rotationszustände der Nachbaratome übertragen wird. Von diesem angeregten Ausgangszustand gibt es drei weitere mögliche Wege zur Desaktivierung. Die Elektronen können durch 'innere Umwandlung' (engl. internal conversion, IC) in einen höher angeregten Schwingungszustand eines tiefergelegenen Zustandes wechseln und von dort weiter strahlungslos desaktivieren (Abbildung 2.5 links), oder sie geben

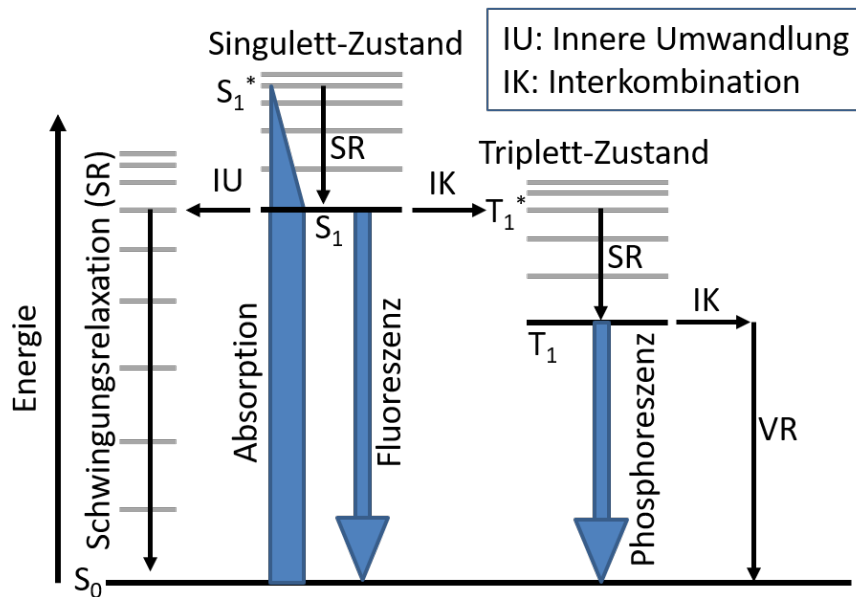


Abbildung 2.5: Darstellung der bei der Photolumineszenz stattfindenden Prozesse als Energieschema anhand des Jablonski-Diagramms (nach [32]).

ihre Energie bei einem erlaubten Übergang in den Grundzustand als Licht ab (Fluoreszenz). In der dritten Möglichkeit gehen sie durch Interkombination (engl. Intersystem Crossing, ISC) aus einem angeregten Singulett-Zustand in einen angeregten Triplett-Zustand über und können von dort entweder durch Schwingungsrelaxation oder Lichtemission desaktivieren. Dieser Übergang ist verboten und tritt daher als Phosphoreszenz auf. Je nachdem, ob die Desaktivierung über Zustände des Matrixmaterials selbst oder über Zustände von Fremdatomen stattfindet, wird zwischen intrinsischer und extrinsischer Lumineszenz unterschieden. Fremdatome, die als Lumineszenz-Zentren fungieren, werden als Aktivoren bezeichnet.

CsBr weist nur eine sehr geringe intrinsische Lumineszenz auf. Eine Dotierung mit einem geeigneten Aktivator führt zu einer um Größenordnungen stärkeren Lumineszenz. Die in dieser Arbeit untersuchte Lumineszenz wird durch die Dotierung mit Europium hervorgerufen. Das Europium kann im CsBr als Eu^{2+} und als Eu^{3+} vorliegen.

Die Energiediagramme der Übergänge für die Eu^{2+} -Fluoreszenz bzw. die Eu^{3+} -Phosphoreszenz sind schematisch in Abbildung 2.6 (a) bzw. (b) dargestellt. Wird Eu^{2+} angeregt, so findet die Desaktivierung nach der strahlungslosen Schwingungsrelaxation durch den Übergang von einem angeregten Zustand der $[\text{Xe}]4f^65d^1$ -Konfiguration in den Grundzustand $^8S_{7/2}$ der $[\text{Xe}]4f^7$ -Konfiguration statt. Als angeregte $4f^65d^1$ Zustände kommen die $^7F_{0-6}$ und das, durch die achtfache Koordinierung des Europiums im CsBr-Kristallgitter in ein zweifach entartetes e_g - und ein dreifach entartetes t_{2g} -Niveau aufgesplattene, 5d-Energieniveau in Frage. Da die-

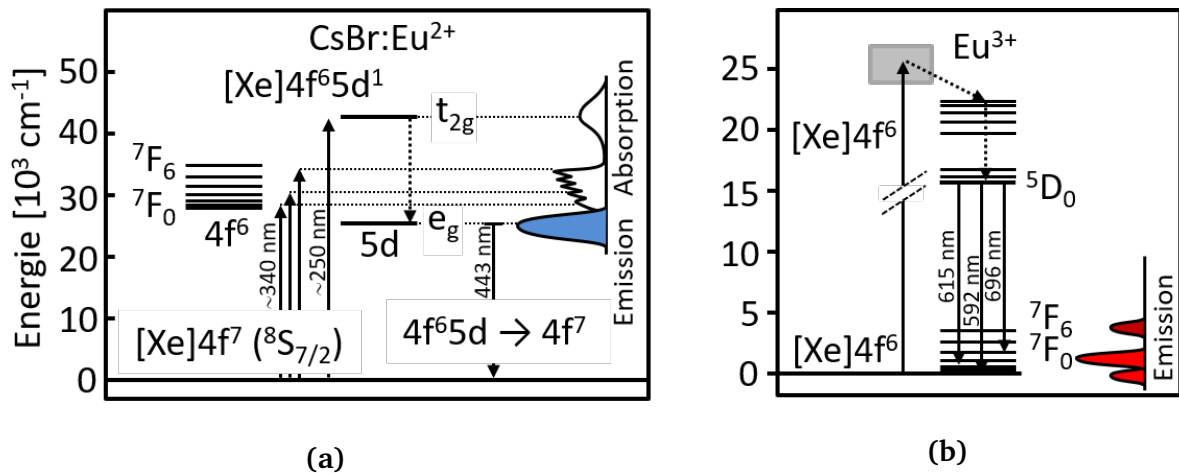


Abbildung 2.6: Energiediagramm der Übergänge in (a) Eu^{2+} schematisch nach Rubio et. al. [34] und (b) Eu^{3+} . Pfeile von niedrigeren zu höheren Energien zeigen Absorption bzw. Anregung an und Pfeile von höheren zu niedrigeren Energien Emission bzw. Desaktivierung. Gepunktete Pfeile deuten einen strahlungslosen Übergang an.

ser Übergang erlaubt ($\Delta l = 1$, $\Delta m_l = \pm 0$) ist, erfolgt er quasi zeitgleich mit der Anregung und CsBr:Eu^{2+} zeigt dementsprechend Fluoreszenz. Das Absorptionsspektrum ist durch zwei breite Absorptionsbanden charakterisiert. Die Aufspaltung der niederenergetischen $4f^6 5d^1$ -Niveaus führt zu der als 'staircase-Struktur' bezeichneten Form der Absorptionsbande. Die charakteristische Emission des in der CsBr-Matrix eingebauten Eu^{2+} -Ions liegt bei 443 nm [33]. Wird hingegen Eu^{3+} angeregt, so findet die Desaktivierung nach der strahlungslosen Relaxation durch einen Übergang des angeregten 5D_0 Zustands der $[\text{Xe}]4f^6$ -Konfiguration in den 7F_0 Grundzustand der $[\text{Xe}]4f^6$ -Konfiguration statt. Dieser Übergang ist jedoch verboten ($\Delta l = 0$) und somit liegt Phosphoreszenz vor [32]. Die für Eu^{3+} dominante Emissionsbande liegt bei 615 nm. Diese rührt vom Übergang 5D_0 zu 7F_2 her und ist meist von weiteren charakteristischen Eu^{3+} Emissionsbanden begleitet, die sich durch andere 5D zu 7F_i Übergänge ergeben. Die Anregung des Eu^{3+} findet wegen des Verbotes des direkten Übergangs im Eu^{3+} -Ion über das Matrix-Material und die Umgebung des Eu^{3+} statt und wird somit stark durch die Materialzusammensetzung und -verteilung beeinflusst. Daher liegt kein charakteristisches Anregungsspektrum für die Phosphoreszenz vor.

Photostimulierte Lumineszenz von CsBr:Eu^{2+}

Der Prozess der photostimulierten Lumineszenz ist dem der Photolumineszenz ähnlich, hat jedoch eine verzögerte, photostimulierte Emission. Wie bereits erwähnt, besteht der PSL-Prozess aus einem Aufladevorgang der Bildplatte durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und

dem anschließenden Auslesevorgang. Einige der durch die einfallende ionisierende Strahlung erzeugten Elektronen und Löcher werden unabhängig voneinander in metastabilen Kristalldefekten gespeichert (siehe Abbildung 2.7). Ihre Konzentration ist dabei über einen großen Bereich proportional zur aufgetragenen Röntgendosis [35, 36] und ihre räumliche Verteilung entspricht somit einem Abbild des bestrahlten Objekts. Der Auslesevorgang erfolgt durch ein Abrastern der Bildplatte mit einem Laser. Mit Hilfe optischer Stimulation mit rotem, niedrigerenergetischem Licht werden die Elektronen dabei aus ihren Haftstellen befreit und können zu den gespeicherten Löchern migrieren oder bei räumlicher Nähe tunneln. Die durch die folgende Rekombination freiwerdende Energie kann resonant auf ein Aktivator-Ion in der Nähe übertragen werden, welches durch Emission von blauem, höher energetischem Licht in seinen Grundzustand zurückkehrt (siehe Abbildung 2.10). Das so emittierte blaue Licht kann mittels eines Photodetektors detektiert werden und die orts aufgelöste Intensität zeigt das Röntgenbild des untersuchten Objekts. Nicht ausgelesene Speicherzentren können anschließend mit einer großflächigen Belichtung mit Stimulationslicht gelöscht werden. Im Folgenden werden die relevanten Speicher- und Auslesemechanismen näher erläutert.

Der Speichermechanismus: Die Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung erzeugt in der Bildplatte Elektron-Loch-Paare. Dies geschieht in zwei Schritten. Zunächst entstehen durch die Absorption der Röntgenstrahlung schnelle, hochenergetische Elektronen. Diese schnellen Elektronen übertragen durch Stoßvorgänge jeweils einen Teil ihrer Energie auf Elektronen des Valenzbandes und regen diese in das Leitungsband an. Je nach Bandlücke und Energie des schnellen Elektrons und somit der absorbierten Röntgenstrahlung kann ein Röntgenquant so bis zu mehrere tausend Elektron-Loch-Paare erzeugen. Die so erzeugten Ladungsträger werden metastabil im Gitter gespeichert, dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt (nach [22]). Die als Elektronenspeicher fungierenden Kristallde-

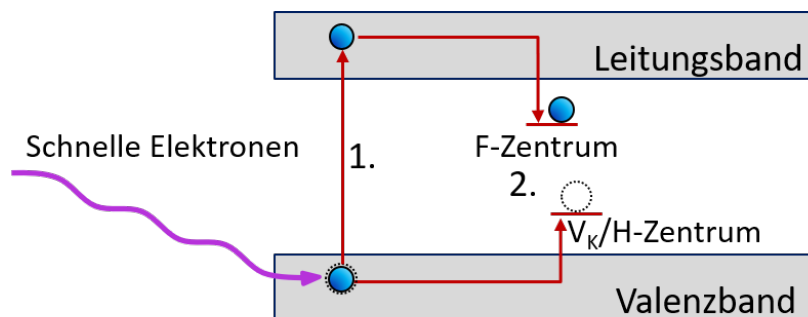


Abbildung 2.7: Banddiagramm des Speichervorgangs beim PSL-Prozess von CsBr:Eu^{2+} :
 1. Bildung von Elektron-Loch-Paaren.
 2. Speicherung der Ladungsträger in Fallen.

Defekte sind Vakanzen im Anionen-Gitter: V_{Br}^{\bullet} (nach der Kröger-Vink-Notation: Vakanz (V) auf einer Brom-Gitterstelle ($_{Br}$) mit einer einfach positiven relativen Ladung $^{\bullet}$). Die mit den zu speichernden Elektronen gefüllten Brom-Vakanz e_{Br}^{\times} (Elektron e auf einer Brom-Gitterstelle $_{Br}$ mit einer neutralen relativen Ladung $^{\times}$) werden Farbzentren (F-Zentren) genannt. Diese Art der Farbzentren sind seit Langem bekannt und gut untersucht [37]. Die Löcher werden entweder in sogenannten V_K - oder in H-Zentren gefangen [30]. Ein V_K -Zentrum besteht aus zwei benachbarten Anionen des ungestörten Gitters, die sich ein Elektron teilen. Die beiden Anionen rücken zusammen und es entsteht ein einfach negativ geladenes Halogenmolekül, dessen Ladungsschwerpunkt auf einem Zwischengitterplatz liegt. Bei einem H-Zentrum teilt sich ein reguläres Bromion mit einem interstitiellen Bromatom ein Elektron und diese bilden ein einfach negativ geladenes Halogenmolekül, dessen Ladungsschwerpunkt auf einem regulären Gitterplatz des Anionengitters liegt.

In der Literatur wird kontrovers diskutiert, ob die Anionenleerstellen schon vor der Bestrahlung als Defekt im Gitter vorhanden sind [38] oder erst während der Röntgenbestrahlung entstehen [39]. Sind die Anionenleerstellen, z.B. durch ein Schottky-Defekt, schon im Material vorhanden, werden die Löcher als V_K -Zentren gespeichert und das Elektron bildet mit der bereits vorhanden Brom-Vakanz ein F-Zentrum. Liegt bei der Bestrahlung der Bildplatte ein defektfreies Gitter vor, wird das Halogenatom während der Ionisation von seinem Gitterplatz verdrängt. Das zurückgebliebene Elektron bildet mit der entstandenen Brom-Leerstelle wiederum ein F-Zentrum. Das verdrängte, neutrale Bromatom bildet mit einem regulären Anion ein H-Zentrum und fungiert als Lochspeicher. Die verschiedenen Zentren sind in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt.

Da es für das Auftreten der PSL erforderlich ist, dass die bei der Rekombination des aus dem F-Zentrum befreiten Elektrons mit einem gespeicherten Loch freiwerdende Energie auf ein Europium-Ion übertragen wird, muss sich das Europium-Ion in unmittelbarer Nachbarschaft des Loches befinden und ist daher Teil des Speicherkomplexes. Die genaue atomare Struktur und Art des Lochspeichermechanismus im Zusammenhang mit dem Europium ist noch nicht genau geklärt. Takahashi et al. [40, 41] schlug 1984 für $BaFBr:Eu^{2+}$ vor, dass das durch die ionisierende Strahlung zu Eu^{3+} oxidierte Europium als Lochspeicher fungiert. Jedoch zeigen Photolumineszenz-Spektren von bestrahlten Proben keine Zunahme der Eu^{3+} -Emission im Vergleich zu unbestrahlten Proben. Auch Hackenschmied et al. [33] findet keine Eu^{3+} -Photolumineszenz oder Kathodolumineszenz in bestrahlten $CsBr:Eu^{2+}$ Proben. Das Europium liegt also als Eu^{2+} -Ion in einem Kristallgitter aus einfach geladenen Ionen vor. Für den

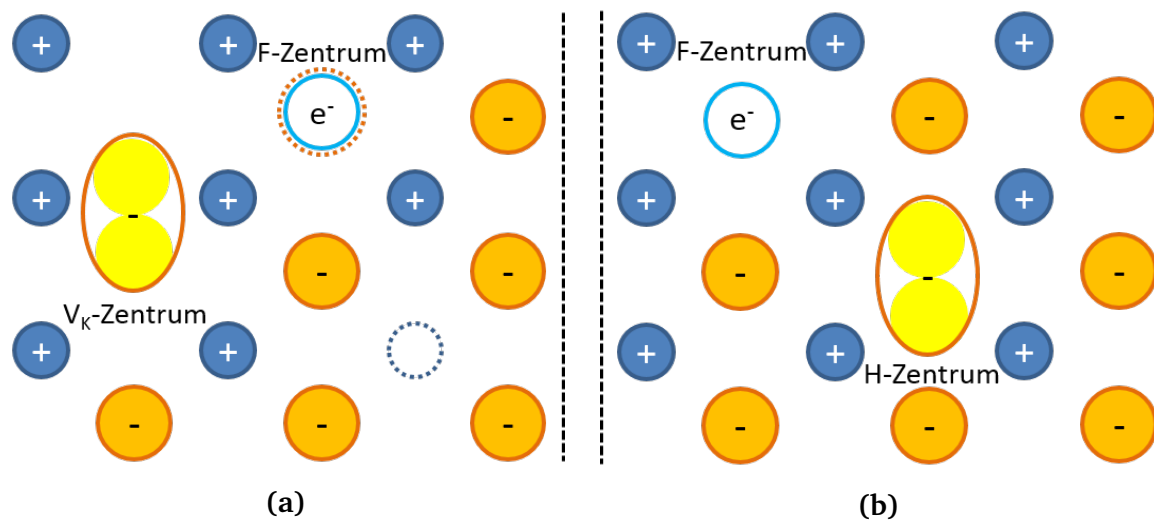


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Speicherzentren für Ladungsträger in Cs-Br. In (a) liegt ein Schottky-Defekt (gepunktete Kreise) vor und es bilden sich bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ein F-Zentrum und ein V_K-Zentrum. (b) zeigt die Bildung eines F-Zentrums und eines H-Zentrums im Falle eines perfekten Gitters.

Ladungsausgleich ist eine Kationenvakanz V_{Cs} in unmittelbarer Nachbarschaft des Eu^{2+} -Ions notwendig.

Nach neueren Studien von Loncke et al. sitzt das Europium auf einem Cäsiumgitterplatz mit einer benachbarten Cäsiumleerstelle zum Ladungsausgleich $(Eu_{Cs}^{\bullet}-V'_{Cs})^{\times}$ (isolated dipole center, IDC) [42–44]. In der dazugehörigen Publikation wird aufgrund von Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) angenommen, dass es eine weitere Leerstelle oder einen Gitterdefekt in der Nähe geben muss. Vrielinck et al. [45] entwickelten dieses Modell weiter, indem die Autoren den bislang nicht identifizierten Gitterdefekt als eine mit einem Wassermolekül besetzte Cäsiumleerstelle $H_2O'_{Cs}$ charakterisieren. Weiterhin dienen F^+ -Zentren (Bromleerstelle, V_{Br}^{\bullet}) als Ladungsausgleich für die einfach negativ geladenen $(Eu_{Cs}^{\bullet}-V'_{Cs}-H_2O'_{Cs})'$ -Zentren. Ein solches Zentrum ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

Jakes et al. [46] hingegen fanden bei Hochfrequenz-ESR-Messungen drei Arten von Zentren. Zwei elektronisch neutrale Zentren mit je einem zweifach positiv geladenen Europium auf einem Cäsiumgitterplatz, einmal mit einem zweifach negativ geladenen Sauerstoffatom auf einem Brom Platz als Ladungsausgleich $(Eu_{Cs}^{\bullet}-O'_{Br})^{\times}$ und einmal mit einer Cäsiumleerstelle und einer mit einem Elektron gefüllten Bromvakanz (F-Zentrum) als Ladungsausgleich $(Eu_{Cs}^{\bullet}-V'_{Cs}-e_{Br}^{\times})^{\times}$. Das dritte Zentrum ist ein F^+ -Zentrum.

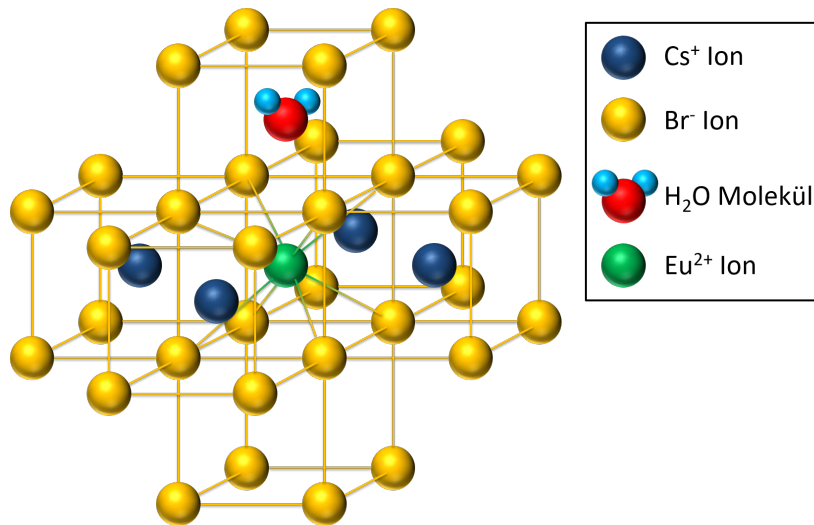


Abbildung 2.9: Modell des PSL-aktiven Zentrums in CsBr:Eu²⁺ nach Vrielinck et al. [45].

Der Auslesevorgang: Der Vorgang der photostimulierbaren Lumineszenz ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt (nach [22, 47]). Das in einem F-Zentrum gefangene Elektron wird bei der optischen Stimulation mit rotem, niederenergetischem Licht in einen angeregten Zustand versetzt. Eine anschließende Gitterrelaxation verschiebt das Energieniveau in die Nähe der Leitungsbandunterkante (1.). Zur Abregung stehen jetzt mehrere Möglichkeiten zur Verfügung (2.): a) Das Elektron kann unter Aussendung infraroter Strahlung in seinen Grundzustand zurückkehren. b) Bei räumlicher Nähe eines korrelierten Eu²⁺-Loch-

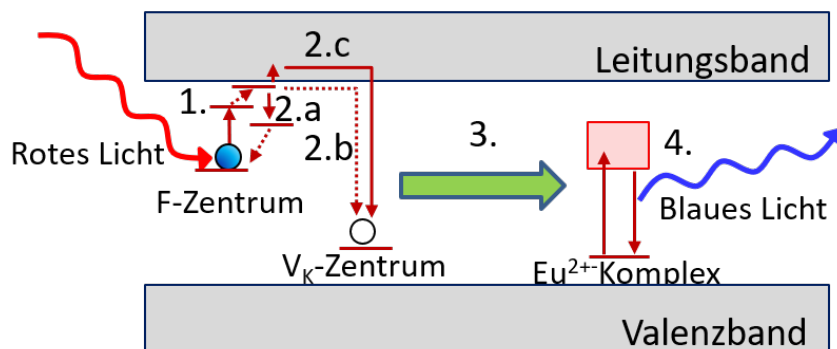


Abbildung 2.10: Banddiagramm des Auslesevorgangs beim PSL-Prozess von CsBr:Eu²⁺:

1. Anregung und Befreiung des Elektrons mit rotem Stimulationslichts.
2. Rekombination der Ladungsträger.
3. Übertragung der Rekombinationsenergie auf das Europium.
4. Abregung des Europiums unter Emission von blauem Licht.

Komplexes kann es zu diesem tunneln und dort mit dem gespeicherten Loch rekombinieren [48]. c) Es kann durch bei Raumtemperatur vorhandene, thermische Energie des Gitters

in das Leitungsband gehoben werden und zu einem weiter entfernten Eu^{2+} -Loch-Komplex migrieren [16, 47]. Messungen der Temperaturabhängigkeit der PSL-Intensität ergeben, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der F-Zentren räumlich mit dem Europium-Lochspeicher-Komplex korreliert sind [16, 47, 49]. Die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird resonant auf das Eu^{2+} -Ion übertragen (3.), welches unter Aussendung von blauem, höher energetischem Licht in seinen Grundzustand zurückfällt (4.).

Bisher dokumentierte Lumineszenz-Zentren in CsBr und CsBr:Eu²⁺

Tabelle 2.2 zeigt die bisher in der Literatur veröffentlichten Lumineszenz-Zentren des Systems CsBr:Eu²⁺. Die klassische, dem Eu^{2+} Ion zugeschriebene Emissionswellenlänge liegt bei 440 nm, was dem $^6\text{P}_{7/2}$ zu $^8\text{S}_{7/2}$ Übergang entspricht. In der Literatur gibt es jedoch Angaben über die Lage der Emissionsbande für das PSL-aktive Zentrum, die sich von 440 nm bis zu 448 nm erstrecken. Diese Verschiebungen werden durch Änderungen der elektronischen Umgebung des Europiums verursacht, wie sie z.B. bei der Bildung des PSL-aktiven Zentrums stattfinden. Hackenschmied et al. [33] schreibt die Verschiebung z.B. der Nähe von F-Zentren zu.

Tabelle 2.2: Lumineszenz-Zentren in CsBr und CsBr:Eu²⁺.

Zentrum	Lumineszenz	Wellenlänge [nm]	Quelle
CsBr:Eu ²⁺	PSL	etwa 440	[33, 41]
CsBr-Matrix	PL/PSL	379	[50]
CsBr:O	PL/PSL	395/460	[50, 51]
STE ¹ in CsBr	PL	360	[52]
Eu ²⁺ -V _{Cs} IDZ ²	PL/PSL	432/455	[53, 54]
Eu ²⁺ -V _{Cs} -Agglomerate	PL	485	[15]
CsEuBr ₃	PL	452	[55, 56]
CsEuBr ₃ -Agglomerate	PL/PSL	515/523	[54]
Cs ₄ EuBr ₆	PL	490	[53]
EuBr ₂	PL	409/420	[15]/[54]

¹ gebundene Exzitonen (engl.: self-trapped exciton)

² isoliertes Dipolzentrum

Verbesserung der PSL-Eigenschaften

Wird die Bildplatte einer Temperaturbehandlung ausgesetzt, verbessert sich ihre PSL-Empfindlichkeit [16, 33]. Die Ursache für diesen positiven Effekt wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Nach Savel'ev et al. [57] neigen die Eu^{2+} - V_{Cs} -Zentren (IDZ) bereits bei Raumtemperatur zur Agglomeration zu PSL-inaktiven Komplexen. Dieser Prozess wird durch eine Temperaturbehandlung gefördert. Diese Komplexe dienen laut Hackenschmied et al. [16, 33] beim Abkühlen als Keime für die Bildung von CsEuBr_3 und Cs_4EuBr_6 Nanophasen mit einer Perovskit-Struktur, welche die räumliche Anordnung des Eu^{2+} -Loch-Komplexes verbessern und somit einen positiven Einfluss auf die PSL ausüben. Der ebenfalls beobachtete positive Effekt von Tempern an Luft wird dem Einbau von zweifach negativ geladenen Sauerstofffremdatomen und der Bildung von Eu^{2+} - O^{2-} -Dipolen in diesen Ausscheidungen zugeschrieben. Die im Gitter mobilen V_{K} -Zentren können im Dipolfeld dieser Europium-Zentren gefangen werden und bilden einen Eu^{2+} -Loch-Komplex [16]. Ein 'Über-tempern' der Bildplatten mit zu hoher Temperatur führt zu einer Auflösung der Nanophasen und somit zu einer Verschlechterung der PSL. Schierning et al. [58] untersuchten die sich bildenden Nanophasen genauer und kam zu dem Ergebnis, dass die Ferroelektrizität für eine bessere Trennung der bei der Röntgenbestrahlung erzeugten Exzitonen sorgt. Laut Hesse et al. [56] haben diese Nanophasen jedoch keinen Einfluss auf die PSL, da sie an Luft degradieren und das Europium dann als Eu^{3+} vorliegt. Zudem liegen die Nanophasen bereits vor der Temperaturbehandlung vor und werden von dieser nicht beeinflusst [55]. Stattdessen wird der während des Temperprozesses vermehrte Einbau von Eu^{2+} - O^{2-} -Dipolen außerhalb der umgewandelten Phasen als Hauptgrund für die verbesserte PSL-Ausbeute aufgeführt. Hesse et al. führten die Temperaturbehandlung auch unter Schwefelgasatmosphäre durch und fanden eine weitere Verbesserung der PSL-Ausbeute gegenüber den an Luft getemperten Proben. Dies wurde dem größeren Schwefelatom zugeschrieben, welches mit dem Europium einen stärkeren Dipol bildet und somit eine größere Anziehungsreichweite als ein Europium-Sauerstoff-Dipol für die beweglichen Lochspeicherzentren besitzt. Ehrenberg et al. [59] untersuchten die CsEuBr_3 -Phase weiter und fanden, dass diese unter Wasseraufnahme zu $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ degradiert, das eine Eu^{3+} -Phosphoreszenz aufweist. Der Einbau von Eu^{2+} - O^{2-} -Dipolen führt laut Appleby et al. [18, 60] allerdings nur bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen ($<0.1 \text{ mol } \%$) zu einer Verbesserung der PSL-Intensität. Höhere Konzentrationen wirken sich negativ aus, da sowohl die O^{2-} -Ionen als auch die Eu^{2+} -Ionen als Lumineszenz-Zentren konkurrieren und so die PSL-Intensität des Eu^{2+} ver-

ringern. Die Autoren führen den von Hackenschmied beobachteten Effekt auf den Einbau von Wassermolekülen zurück, die sich im Dipolfeld der Europium-Ionen anlagern und so den effektiven Radius für den Locheinfang während der Röntgenbestrahlung weiter vergrößern. Appleby et al. führten weitere Untersuchungen des Sauerstoffeinflusses auf die PSL durch und fanden auch in undotierten CsBr-Proben PSL, welche Sauerstoffverunreinigungen zugeschrieben wird [50, 51]. Trotz der noch nicht genau geklärten Ursache kann also eine Verbesserung der PSL-Empfindlichkeit durch das Aussetzen der Bildplatte an Luftfeuchtigkeit, durch eine Temperaturbehandlung oder eine Kombination beider Vorgänge erreicht werden.

2.4 Eigenschaften und Herstellungsverfahren von Röntgenspeicherleuchstoffplatten

2.4.1 Einfluss der Streueigenschaften der Bildplatte auf ihre Auflösung und ihre Empfindlichkeit

Die räumliche Auflösung gibt das Vermögen der Bildplatte wieder, Details des untersuchten Objektes im aufgenommenen Röntgenbild darzustellen. Wird ein fokussierter Laserstrahl für die Anregung der PSL verwendet, hängt die maximal erreichbare räumliche Auflösung von der lateralen Ausdehnung der optischen Anregungszone ab. Die Größe bzw. das Volumen dieser Anregungszone, auch Streubirne genannt, wird durch die Korngröße und die Streueigenschaften des Materials bestimmt. Abbildung 2.11 zeigt eine schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen räumlicher Auflösung und PSL-Empfindlichkeit. Da die Streueigenschaften von CsBr wegen der kubischen Symmetrie isotrop sind, hat die Streubirne bei einem sehr großen Verhältnis von Schichtdicke zu Korngröße die Form einer Kugel. Das Licht wird hauptsächlich durch den Unterschied im Brechungsindex der Körner und der luftgefüllten Zwischenräume an den Korngrenzen der Bildplatte gestreut. Kleine Korngrößen bewirken eine große Anzahl an Streuereignissen pro Weglänge und somit eine kleine Streubirne. Dies hat eine hohe räumliche Auflösung zur Folge (siehe linker Rand der Abbildung 2.11). Werden die Körner nun größer, wird auch die Streubirne größer und die Auflösung nimmt dementsprechend ab (linke Hälfte der Abbildung 2.11). Mit Annäherung der Streubirne an eine kritische Größe in der Größenordnung der Dicke der Bildplatte wird der Anregungslaser immer weniger gestreut und die Form der Streubirne wird aufgrund der abnehmenden Anzahl an lateralen Streuereignissen länglich (rechte Hälfte der Abbildung 2.11). Die geringere la-

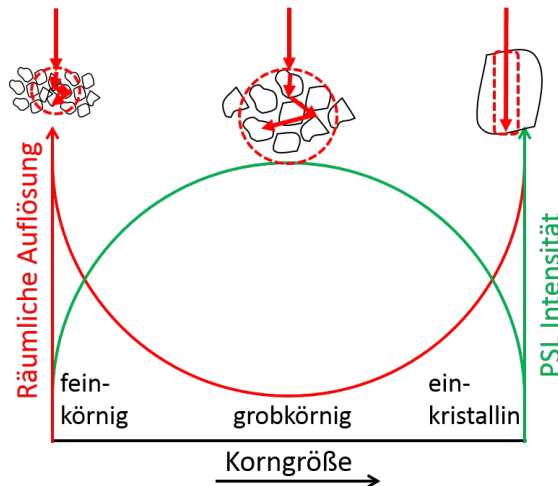


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der räumlichen Auflösung und der PSL Empfindlichkeit von der Korngröße der Bildplatten.

terale Ausdehnung der Streubirne hat eine Verbesserung der Auflösung zur Folge. Erreicht die Korngröße die Dicke der Bildplatte (sie wird 'einkristallin') hängt die Auflösung nur noch von dem Durchmesser des Laserstrahls ab. Dies bedeutet eine sehr hohe räumliche Auflösung (rechter Rand der Abbildung 2.11). Die PSL wird durch denjenigen Teil des Lichtes angeregt, der während dieser Streuprozesse in die Körner eindringt und dort von einem F-Zentrum absorbiert wird. Das F-Zentrum ist dabei das mit einem Elektron besetzte Elektronenspeicherzentrum. Die PSL-Ausbeute ist damit direkt proportional zu der Größe der Streubirne und verhält sich invers proportional zur räumlichen Auflösung. Diese Annahme setzt voraus, dass eine homogen verteilte und ausreichende Konzentration an F-Zentren in eben diesen Kornvolumina vorhanden ist. Die in Abbildung 2.11 gezeigte schematische Darstellung der Abhängigkeit der räumlichen Auflösung und der PSL-Ausbeute von der Korngröße wurde durch Fasbender et al. [36] und Winch et al. [61] durch Monte-Carlo-Simulationen unter Berücksichtigung der Streueigenschaften der Körner und der Dicke der Bildplatte bestätigt.

2.4.2 Abhängigkeit der Parameter von der Herstellungsmethode

Herstellung der Bildplatte mittels Bindemittel

In der verbreitetsten Methode zur Herstellung von Bildplatten wird der Speicherleuchtstoff in Pulverform mit einem organischen Binder auf ein Substrat aufgebracht [22]. Das Pulvergemisch wird durch Mischen und Mahlen der Ausgangspulver, z.B. mit einer Planetenmühle, hergestellt. Dabei entsteht ein fein verteiltes Gemisch. Ebenso wird beim Mahlen das Matrix-Material bereits durch den dabei entstehenden Druck und die dabei erhöhte Tem-

peratur teilweise mit Eu^{2+} dotiert. Anschließend wird das Pulver oder das schon gepresste Pellet nahe der Schmelztemperatur in Inertgasatmosphäre gesintert, um die Diffusion der Aktivator-Ionen in das Matrixmaterial zu gewährleisten und das Pulver zu 'aktivieren'. Dieses verbackene Pulver wird erneut gemahlen, um ein feines Pulver zu erhalten, welches als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Bildplatten dient. Allerdings hat das so erhaltene Pulver ohne weitere zeitaufwendige und verlustbehaftete Maßnahmen zur Homogenisierung eine sehr inhomogene Korngrößenverteilung. Es gibt Partikel im Submikrometerbereich und welche in der Größe von mehreren hundert Mikrometern. Das aktivierte Pulver wird mit einem organischen Bindemittel und einem Lösemittel zu einer flüssigen Masse vermischt. Diese Dispersion wird auf einem Substrat zu einer dünnen Schicht verstrichen und das Lösemittel verdunstet. Zurück bleiben vom Binder zusammengehaltene Speicherleuchtstoffpartikel. Anschließend wird die Bildplatte noch mit einer kratzfesten und wasserdichten Beschichtung versiegelt. Der Aufbau einer mit Hilfe eines Bindemittels hergestellten Bildplatte und die resultierenden Streueigenschaften des Stimulationslasers beim Auslesen sind in Abbildung 2.12 zu sehen. Der Strahl des Stimulationslasers wird am Übergang von Korn zu Binder stark gestreut und regt ein Gebiet von großer lateraler Ausdehnung an. Die große Streubirne ist der limitierende Faktor für die räumliche Auflösung bei dieser Art der Bildplattenfertigung [19]. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der räumlichen Auflösung ist das Versetzen des Binders mit einem blauen Färbemittel. Dieses absorbiert das rote Stimulationslicht und führt zu einer Verkleinerung der lateralen Streuung. Vorteile dieser Methode sind die Möglichkeit einer großflächigen Anwendung und einer Flexibilität des Substrates. Nachteil ist die geringere Menge an aktivem Material im Vergleich zum reinen Speicherleuchtstoff und die durch die Streuung des Anregungslichtes verringerte Auflösung.

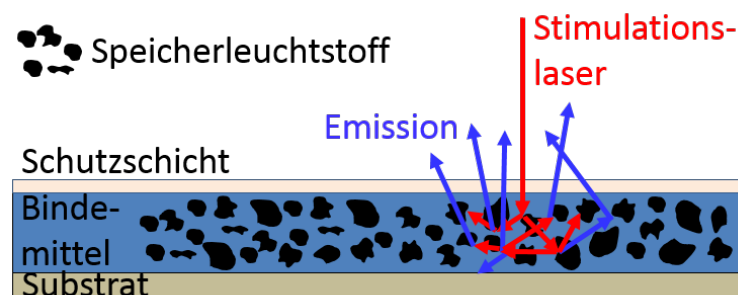


Abbildung 2.12: Herstellung einer Bildplatte mittels eines Binders auf einem Substrat und Einfluss des Pulvers auf die Streueigenschaften des Anregungslasers.

Herstellung der Bildplatte durch physikalische Gasphasenabscheidung

Eine Alternative zum Binden ergibt sich aus der Verwendung von CsBr:Eu^{2+} als Speicherleuchtstoff. Es ermöglicht das Abscheiden einer Kristallschicht auf einem Substrat mittels der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition (PVD)). Bei der PVD wird der Speicherphosphor und der Aktivator im Vakuum verdampft und auf ein Substrat abgeschieden. Die übliche Methode dafür ist das 'Thermische Verdampfen', bei dem die Ausgangsmaterialien in Schmelztiiegeln zur Schmelze und zum Verdampfen gebracht werden. Durch den Temperaturunterschied scheidet sich das Material aus der entstehenden Gaswolke in einer kristallinen Schicht auf das kühlere Substrat ab. Mit bestimmten, einstellbaren Parametern, wie Gasdruck und Substrattemperatur, entstehen dabei senkrecht zur Oberfläche angeordnete nadelförmige Strukturen [9, 11]. Der Aufbau einer mittels PVD hergestellten Bildplatte sowie die resultierenden Streueigenschaften des Stimulationslasers beim Auslesen sind in Abbildung 2.13 zu sehen. Das Stimulationslicht wird entlang der nadelförmigen Struktur geleitet, wodurch die laterale Streuung reduziert wird. Die räumliche Auflösung ist im Vergleich zu Bildplatten aus Pulver und Binder besser [9, 62], allerdings ist die Herstellung solcher Needle Image Plates (NIPs) recht kompliziert und teuer. Zusätzlich muss das verwendete Substrat hitzebeständig sein und ist meistens nicht so flexibel wie das Substrat bei Verwendung des Binders.

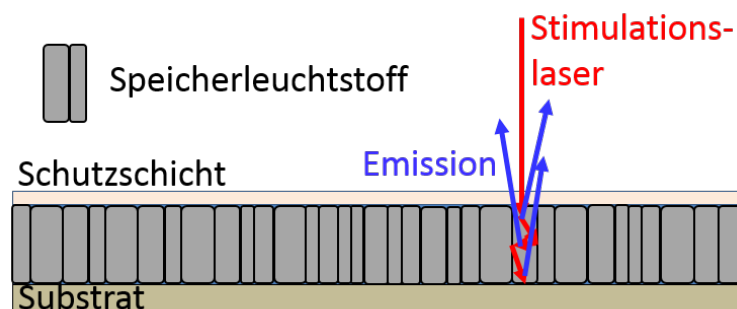


Abbildung 2.13: Herstellung einer Bildplatte mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) und der Einfluss der Nadelstruktur auf die Streueigenschaften des Anregungslasers.

Herstellung der Bildplatte durch Pressen des Pulvers

Eine neuartige Methode zur Herstellung von Bildplatten, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, ergibt sich ebenfalls aus der Verwendung von CsBr:Eu^{2+} . Aufgrund seiner kubischen Kristallstruktur ist es prinzipiell möglich transparente Bildplatten aus CsBr:Eu^{2+} zu pressen

[15, 63]. Der Anregungslaser wird optimalerweise nicht in lateraler Richtung gestreut und regt nur die PSL an, die sich im Durchmesser des Laserspots befindet. Der Aufbau einer durch Pressen des Pulvers hergestellten Bildplatte und die resultierenden Streueigenschaften des Stimulation lasers beim Auslesen sind in Abbildung 2.14 zu sehen. Die sehr geringe la-

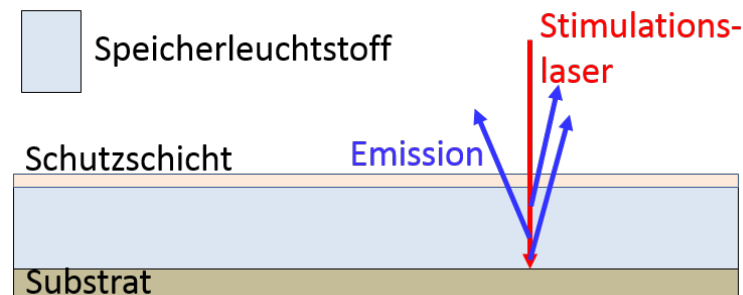


Abbildung 2.14: Herstellung einer Bildplatte mittels Pressen des Ausgangspulvers und Einfluss der Kornmorphologie auf die Streueigenschaften des Anregungslasers.

terale Streuung des Anregungslichtes ermöglicht eine sehr hohe räumliche Auflösung, führt aber auch zu einer geringen PSL-Intensität [61]. Die zur Steigerung der PSL-Intensität benötigten Prozessschritte von Hydratation und Temperaturbehandlung führen ihrerseits wiederum, wie bereits von Winch beobachtet, zu einer Rekristallisation des CsBr:Eu^{2+} -Pulvers und zu einer Eintrübung des Pellets [15]. Die morphologischen und funktionalen Vorgänge in der Bildplatte während dieser Behandlungen und der Einfluss auf die räumliche Auflösung und die PSL-Ausbeute werden in Kapitel 5.3 untersucht.



3 Experimente und Methoden

Zunächst werden die Herstellungsprozesse für das Pulver und die Bildplatten erläutert. Anschließend werden die benutzten Methoden zur Charakterisierung der Bildplatten beschrieben.

3.1 Herstellung der Bildplatten

Die untersuchten Bildplatten wurden aus CsBr:Eu²⁺-Pulver gepresst. Um den Einfluss der Morphologie auf die Eigenschaften einer Bildplatte zu untersuchen, ist ein homogenes Ausgangspulver mit runden Körnern von Vorteil. Daher wurde ein Prozess entwickelt, der ein homogenes Pulver mit bestimmbarer Korngröße zum Ergebnis hat.

3.1.1 CsBr:Eu²⁺-Pulver

Das Pulver wurde im Gegensatz zu der üblichen Methode des Mischens und Mahlens der Ausgangspulver mit einer Fällungsreaktion hergestellt. Eine gesättigte wässrige CsBr-Lösung (99,999% von Rockwood Lithium GmbH) wurde mittels einer Sprühflasche auf ein Bad mit technischem Ethanol gesprüht. Durch die geringere Löslichkeit von CsBr in Ethanol von 1 g/L im Vergleich zu der in Wasser von 1 kg/L [27] fällt CsBr als feines Pulver aus und setzt sich ab. Die CsBr-Kristalle wachsen sehr schnell aus Lösung [64] und es entstehen als Folge daraus stäbchenförmige Partikel. Die überschüssige Flüssigkeit wird dann dekantiert. In dem verbleibenden CsBr-Schlamm wurde eine für die gewünschte 0,2 mol-%ige Europiumdotierung hinreichende Menge an Europium(III)-Bromid-Pulver (EuBr₃) (99,99% von Sigma-Aldrich) gelöst. Um die räumliche Auflösung der aus dem Pulver gepressten Bildplatten zu verbessern, wurde optional ein anorganischer, blauer Farbstoff hinzugefügt (0.45 wt%, C.I. Pigment Blue 29). Der Farbstoff beschränkt dabei die Lichtausbreitung des roten Laserlichts. Anschließend wird der Schlamm getrocknet. Das getrocknete Pulver zeigte über die Fläche der Petri-Schale eine homogene gelbe Farbe mit einer Intensivierung der Farbe am Übergang vom Boden zur Wand der Petri-Schale. Dies wird der dort vermehrten Ablagerung von Europium aufgrund

des Verdunstungsverhalten der Restflüssigkeit zugeschrieben. Die Flüssigkeit verdampft in der Rundung zuletzt und 'zieht' so vermehrt Europium dorthin. Das mit Europium angereicherte Pulver wurde nicht für die Bildplattenherstellung verwendet. Dass EuBr_3 - statt EuBr_2 -Pulver verwendet wurde, macht keinen Unterschied, da das Pulver im an Luft stattfindenden Prozessverlauf im CsBr-Schlamm gelöst wird und das Eu^{2+} -Ion an Luft nicht sehr stabil ist und leicht zu Eu^{3+} oxidiert [65].

Vorversuche haben gezeigt, dass die Größe und Form der Körner des erhaltenen Pulvers durch Variation der Trocknungstemperatur und der Konzentration der CsBr-Ausgangslösung beeinflusst werden können. Dies liegt daran, dass es durch die Optimierung der Oberflächenenergie [66] zur Ostwald-Reifung kommt. Die kleineren Körner lösen sich auf und tragen zum Wachstum der größeren bei. Die Form der entstehenden Partikel ist rundlich, da die Raumtemperatur über der sogenannten 'roughening temperature' für CsBr liegt [67, 68]. Der Einfluss der Trocknungstemperatur bei gleichbleibender Restflüssigkeit auf die Größe der Körner ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner werden die Partikel, da weniger Zeit für die Ostwald-Reifung zur Verfügung steht. Niedrige (Raumtemperatur) oder hohe Trocknungstemperaturen (Trockenschrank, 100 °C) führen zusätzlich zu einer inhomogeneren Korngrößenverteilung des Pulvers als eine mittlere Trocknungstemperatur (50 °C). Bei Raumtemperatur verdunstet der Ethanolanteil der Lösung schneller als

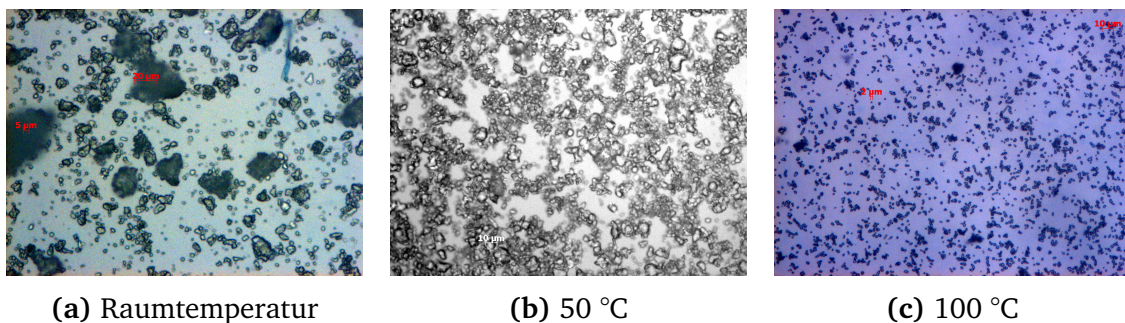


Abbildung 3.1: Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Korngröße beim Herstellungsprozess mittels Fällungsreaktion. Das abgebildete Pulver wurde bei (a) Raumtemperatur (b) 50 °C und (c) 100 °C getrocknet.

das Wasser. Das Pulver löst sich in der zurückbleibenden wasserreichen Lösung wieder auf und bildet, wenn das Wasser verdunstet, eine feste und dichte Schicht. Niedrige Temperaturen führen auch zu einer inhomogeneren Farbverteilung des Pulvers, das Pulver am Rand der Petrischale ist gelber. Ist die Trocknungstemperatur zu hoch (>80 °C), wird die Korngrößenverteilung inhomogener, da das Ethanol dann mit Blasenbildung verdampft und sich so keine

homogene Pulverschicht bilden kann. Der Hauptanteil des so entstehenden Pulvers sind zwar kleine Körner, aber es treten auch einige sehr große auf.

Die Konzentration der CsBr-Ausgangslösung hat ebenfalls einen Einfluss auf die Form und die Größe der Körner. Niedrigere Konzentrationen führen zu größeren, stabförmigen Körnern, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Wird nach dem Ausfällen des CsBr die überschüssige

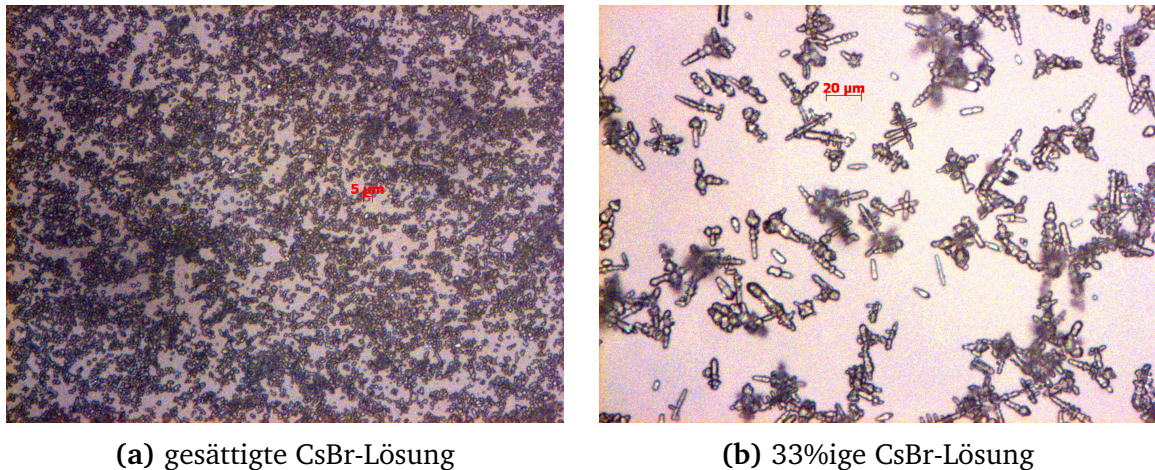


Abbildung 3.2: Einfluss der CsBr-Lösung Konzentration auf die Kornform und -größe beim Herstellungsprozess mittels Fällungsreaktion mit einer (a) gesättigten CsBr-Lösung oder (b) einer 33%igen CsBr-Lösung.

Flüssigkeit nicht dekantiert, hat dies den gleichen Effekt wie eine niedrige Trocknungstemperatur. Das Ethanol verdampft während des Trocknungsvorgangs schneller als das Wasser und das CsBr kristallisiert bei Verdunsten des Wassers nicht als feines, pudriges Pulver aus, sondern bildet eine feste und dichte Schicht. Wird jedoch mehr als die Hälfte des Ethanol-Wasser-Gemisches entfernt, hat die genaue Menge der Restflüssigkeit nur einen geringen Einfluss auf die Korngröße. Mit mehr Restflüssigkeit werden die Körner minimal größer. Ob Isopropanol oder Ethanol verwendet wird, hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Form der Körner. Mit Ethanol zeigt sich bei wenigen Körnern eine Tendenz zur Stabförmigkeit. Da CsBr in Ethanol auch eine geringe Löslichkeit besitzt, hat Ethanol im Vergleich zu Isopropanol einen ähnlichen Einfluss wie eine geringere CsBr-Konzentration in der Ausgangslösung.

Um ein homogenes Pulver mit relativ kleinen Körnern zu erhalten, wurde aufgrund der gezeigten Ergebnisse folgender Ablauf ausgewählt:

- Gesättigte CsBr-Lösung in 100 ml technisches Ethanol sprühen.
- 64 ml überschüssige Lösung entfernen, gewünschte Menge an EuBr_3 zu dem CsBr-Schlamm hinzufügen und den Schlamm bei 50 °C trocknen.

- Das Pulver bei 120 °C noch einmal trocknen.

Es ist allerdings anzumerken, dass diese Temperatur nicht ausreichend ist, um eventuell vorhandenes Kristallwasser zu entfernen [18].

3.1.2 CsBr:Eu²⁺-Pellets

Die in dieser Arbeit verwendeten CsBr:Eu-Pellets mit einem Durchmesser von 10 mm und einer ungefähren Dicke von 0,43 mm wurden in einer Glovebox mit einer 25 Tonnen Handpresse der Firma Specac gepresst. Dazu wurden jeweils ca. 150 mg des getrockneten Pulvers verwendet. Die Pellets wurden 20 min mit einem Pressdruck bis zu 114 kN/cm² gepresst. Um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Temperaturbehandlungen auf die Bildplatten zu untersuchen, wurden diese abwechselnd Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und bei 220 °C in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre bzw. an Luft getempert. Die Feuchtigkeitsbehandlung fand im Exsikkator bei 75 Prozent bzw. 33 Prozent Luftfeuchte statt. Im Folgenden werden die frisch gepressten Proben als 'frisch gepresst', die Hydration mit 'H' und die Temperaturbehandlungen mit 'T' gekennzeichnet. In Abbildung 3.3 sind der Herstellungsprozess des Pulvers und die verwendeten Prozessabfolgen, die HTH-Sequenz und die THTH-Sequenz, bei der Bildplattenherstellung schematisch dargestellt. Wird bei der Hydration keine Dauer angegeben, wurde die Probe bei 75 Prozent Luftfeuchte für mindestens 3600 s und bei 33 Prozent Luftfeuchte für mindestens 11000 s hydratisiert.

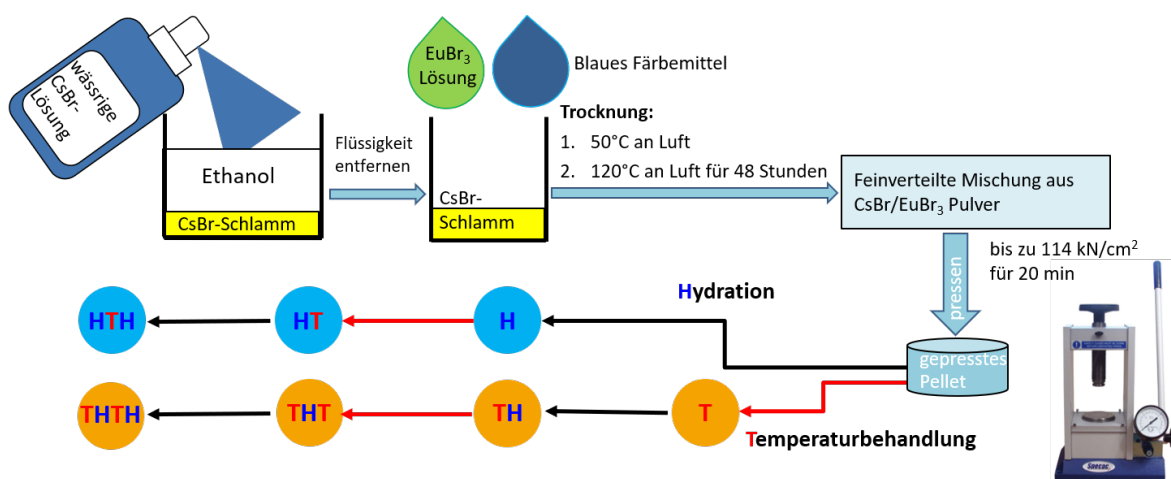


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses des Pulvers und der Prozessabfolge der Bildplattenherstellung.

3.2 Charakterisierung der Bildplatten

Folgende Untersuchungen und Messungen wurden an den hergestellten Proben vor, während und nach den einzelnen Prozessschritten der Hydratation und der Temperaturbehandlung durchgeführt: Bestimmung der räumlichen Auflösung; Messung der PSL-Ausbeute und des PSL-Spektrums zur Untersuchung der PSL-Eigenschaften; Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Messungen, um die Eu^{2+} bzw. Eu^{3+} -Konzentration zu bestimmen; Absorptionsmessungen mit bzw. ohne vorangegangene Bestrahlung zur Bestimmung der F-Zentren-Konzentration bzw. der Transparenz-Eigenschaften. Während dieser Messungen wurden die Proben mit Stickstoff umspült und zwischen den Messungen in einer stickstoffgefüllten Glovebox gelagert. Zur Untersuchung der Morphologie wurden Querschnittsaufnahmen mittels eines Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Die in dieser Arbeit verwendete Röntgenquelle (Polymobil Plus, Siemens AG) besitzt eine Titan-Zirkonium-Molybdän-Anode mit einem Röntgenfilter aus 3 mm Aluminium zur Aufhärtung der Strahlung.

3.2.1 Räumliche Auflösung

Zunächst wird der Begriff der räumlichen Auflösung der Bildplatte genauer definiert und die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung dieser vorgestellt.

Der Begriff der räumlichen Auflösung

Die räumliche Auflösung von Bildplatten wird typischerweise in der Einheit Linienpaare pro Millimeter [lp/mm] angegeben. Traditionell wurde ein Röntgenbild einer Gitterstruktur mit unterschiedlich feinen Gittern aufgenommen und anschließend auf das Abbild des feinsten Gitters untersucht, bei dem noch Details sichtbar waren. Da persönliche Wahrnehmung und Beurteilung dabei eine große Rolle spielten, war das Ergebnis für gleiche Bildplatten sehr inkonsistent und eine Standardisierung der Methode erforderlich. Wird ein Röntgenbild eines Liniengitters aufgenommen, so ergibt sich im Idealfall eine kastenförmige Verteilung der Intensität mit Abschnitten mit sehr niedriger und mit hoher Intensität. In der Realität sind jedoch die Kanten aufgrund der optischen Eigenschaften der Bildplatte und des Scanners nicht scharf, sondern besitzen eine gewisse Breite (siehe Abbildung 3.4 links). Bei einem

Abbild mit der höchst möglichen Auflösung beträgt der Wert dieses Kontrastunterschiedes ΔI_K , welcher mit folgender Formel berechnet wird

$$\Delta I_K = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \cdot \frac{I_1 + I_0}{I_1 - I_0} \quad (3.1)$$

den Wert $\Delta I_K = 1$. Dabei sind I_{\max} und I_{\min} die Maximal- bzw. Minimalwerte der Intensität bei einem bestimmten Linienpaar und I_1 und I_0 die Werte der Intensität für eine voll bestrahlte bzw. eine nicht bestrahlte Fläche der Bildplatte. Der zweite Teil der Formel berücksichtigt eine eventuell vorhandene Hintergrundintensität. Ab einer bestimmten Frequenz der Linienpaare pro Weeinheit nimmt der Kontrastunterschied ab und ΔI_K wird mit zunehmender Frequenz immer kleiner (siehe Abbildung 3.4 rechts). Wird der Kontrastunterschied zu gering, ist kei-

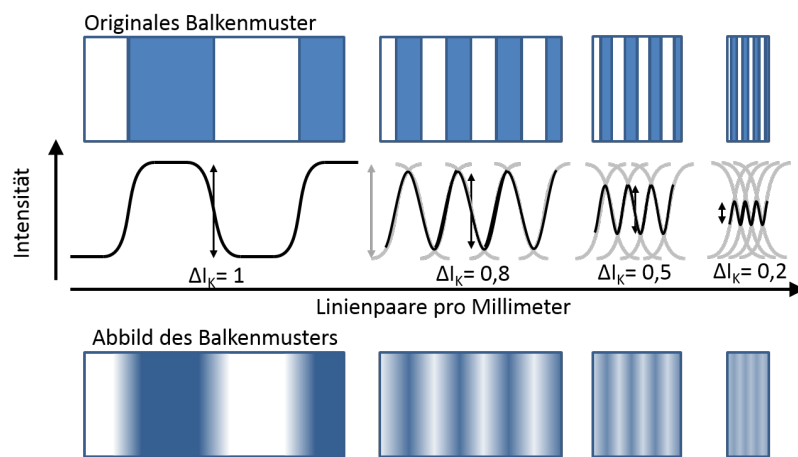


Abbildung 3.4: Begriff der räumlichen Auflösung in Linienpaaren pro Millimeter (nach [19]).

ne Unterscheidung der Linien mehr möglich und die Bildplatte hat ihre maximale räumliche Auflösung erreicht. Die Auftragung des Kontrastunterschiedes über die Frequenz wird Kontrastübertragungsfunktion genannt. Eine Verbesserung dieser Methode benutzt als ursprüngliche Intensitätsverteilung eine Sinus-Kurve anstatt eines Balkenmusters. Dies hat zwei Vorteile, zum einen werden Phasen-Effekte vernachlässigt und zum anderen lässt sich eine der Kontrastübertragungsfunktion analoge, jetzt Modulationsübertragungsfunktion (engl.: Modulation Transfer Function) (MTF) genannte Funktion mit Hilfe einer Fourier-Transformation aus nur einer Messung bestimmen. Dazu wird eine Hälfte der Probe während der Röntgenbestrahlung abgedeckt und das so entstandene Kantenbild anschließend um einen kleinen Winkel gedreht und mit dem Scanner ausgelesen. Es entsteht ein Abbild mit leicht schräger

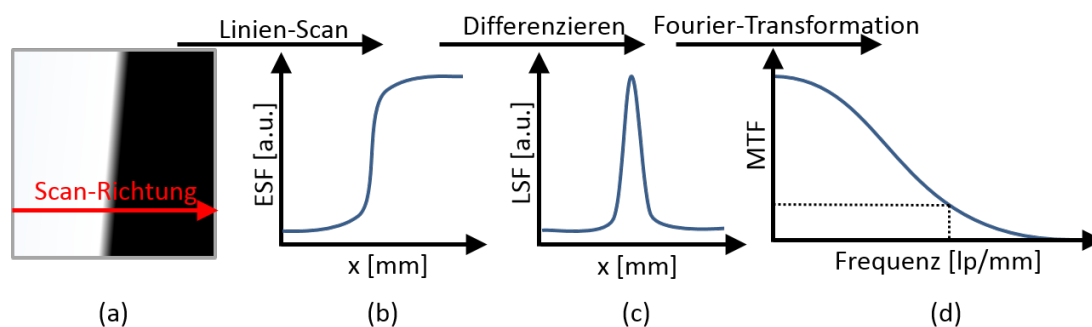


Abbildung 3.5: Berechnung der MTF aus einem Tiltet-Edge Image. (a) Tiltet-Edge Image, (b) Kantenverwaschungsfunktion (ESF), (c) Linienverwaschungsfunktion (LSF) und (d) Modulationsübertragungsfunktion (MTF).

Kante und mit 0 % PSL-Intensität auf der einen und 100 % auf der anderen Seite. Aus diesem Tiltet-Edge Image lässt sich die Kantenverwaschungsfunktion (engl.: Edge-Spread Function) (ESF) bestimmen, deren örtliche Ableitung die Linienverwaschungsfunktion (engl.: Line-Spread Function) (LSF) ergibt. Aus dieser lässt sich mittels Fourier-Transformation die MTF errechnen. Die MTF beschreibt die Kontrastdifferenz eines sinusförmigen Originalbildes und dem durch die Eigenschaften der Bildplatte und des Scanners abgeflachten Scanbildes. Sie wird über die Ortsfrequenz (Zahl der Linienpaare pro Weglänge) aufgetragen. Bei perfekter Auflösung sind Original und Scanbild gleich, die $MTF = 1$. In der Praxis jedoch flacht die Sinuskurve des Scanbildes mit zunehmender Zahl der Linienpaare pro Weglänge immer weiter ab. Der Wert, an dem die MTF unter einen vorab definierten Wert sinkt, wird als die maximale räumliche Auflösung bezeichnet. Die Bestimmung der MTF aus dem Tiltet-Edge Image ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Bestimmung der räumlichen Auflösung

Die Auflösung der Bildplatten wurde mit Hilfe eines selbstgebauten Scanners (siehe Kapitel 4) mittels der von Buhr et al. [69] vorgestellten Methode bestimmt. Dazu wurden die Bildplatten bei 100 mAs und 75 kVp mit einer Röntgendosis von 2 mGy bestrahlt, während eine Hälfte mit einem Winkel von $1,5^\circ$ zur Scanrichtung abgedeckt war. Aus dem aufgenommenen Tiltet-Edge Image wurde eine ESF extrahiert, deren Ableitung die LSF ergibt. Eine Glättung der ESF oder LSF führt zu einer, von der Verrauschtheit der Ursprungsdaten abhängigen, schnelleren Abnahme und somit zu einer Verfälschung der MTF, weshalb auf eine Glättung verzichtet wurde. Ohne Glättung kann bei der berechneten MTF jedoch ein starkes Rauschen auftreten. Als Lösung mit der geringsten Schwankung wurde ein Fit der LSF

mit der Pearson VII Verteilung (eine Kombination der Lorentz Verteilung und der Normalverteilung für Verteilungen mit unterschiedlichen Flanken) gefunden. Aus dieser gefitteten LSF wurde die MTF berechnet. Der Wert der Ortsfrequenz, an dem die MTF unter einen vorab definierten Wert sinkt, wird als die maximale räumliche Auflösung bezeichnet und wurde in dieser Arbeit bei $MTF = 0,3$ gewählt. Ein Vergleich einer aus einer gefitteten LSF erhaltenen MTF mit einer aus einer ungefitteten LSF erhaltenen MTF und dem mit der Formel 3.1 berechneten Kontrastübertrag verschiedener Linienpaare ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

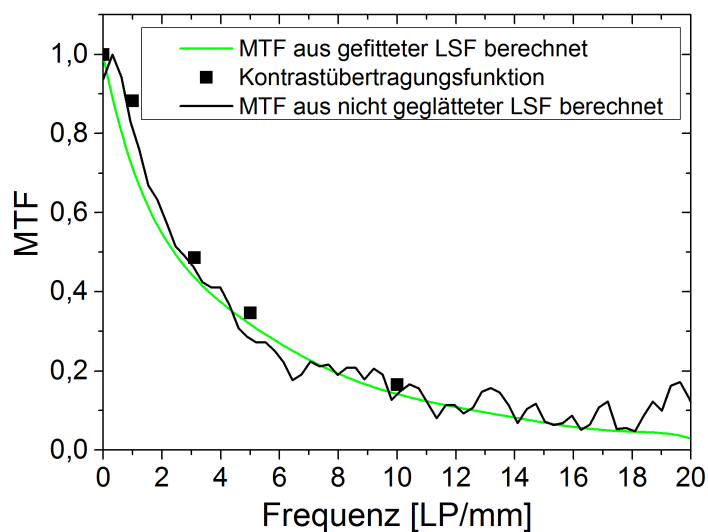


Abbildung 3.6: Vergleich der aus einer gefitteten und einer ungefitteten LSF berechneten MTF und dem Kontrastübertrag verschiedener Linienpaare.

3.2.2 Photostimulierte Lumineszenz

Es wurde das Spektrum und die integrierte Intensität der PSL der Bildplatten gemessen. Für die Messung des PSL-Spektrums wurde ein Cary Eclipse Fluoreszenz Spektrometer von Varian verwendet. Dazu wurden die Proben bei 75 kV und 100 mAs mit einer Röntgendosis von 2 mGy bestrahlt und anschließend im Spektrometer vermessen. Die Anregungswellenlänge betrug 680 nm. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.7 (a) schematisch dargestellt. Zur Bestimmung der PSL-Ausbeute wurde die Probe bei 60 kV und 100 mAs mit einer Röntgendosis von 1,5 mGy bestrahlt. Die so bestrahlten Bildplatten wurden in einer Ulbricht-Kugel mit einer LED bei einer Emissionswellenlänge von 609 nm und einer Halbwertsbreite von 15 nm angeregt und die PSL-Emission mittels eines Photomultipliers (C944, PerkinElmer) detektiert und über die Dauer der Messung (20 s - 500 s) integriert. Der Messaufbau zur Bestimmung der PSL-Intensität über die Auslesedauer ist in Abbildung 3.7 (b) schematisch dargestellt.

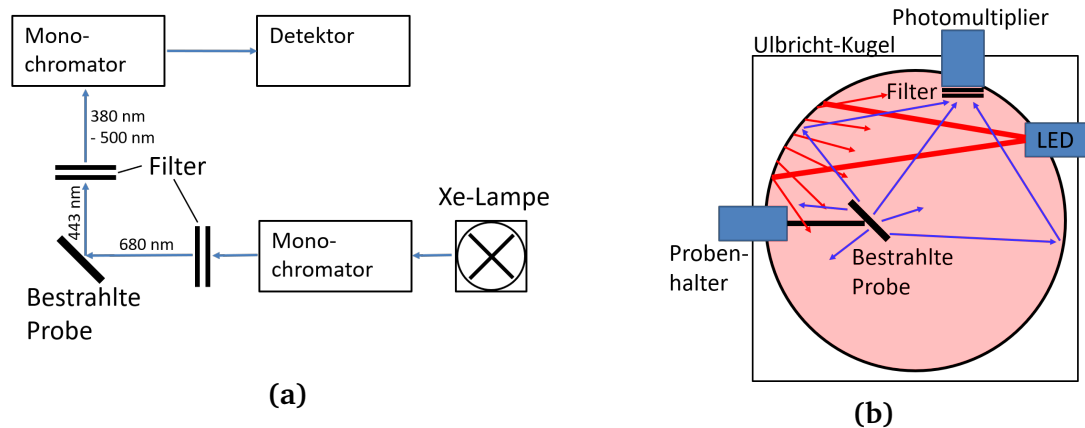


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung (a) der PSL-Spektren und (b) der PSL-Ausbeute.

Der benutzte Photomultiplier (C944 von PerkinElmer) fiel während der Messungen aus und wurde gegen einen neuen von Hamamatsu (R9880U) ausgetauscht. Durch Messung bekannter Proben konnte ein Umrechnungsfaktor ermittelt werden, mit dessen Hilfe alle Messungen miteinander verglichen werden konnten.

Bestimmung der Zeitkonstanten des exponentiellen Abfalls der PSL-Intensität während der Messung in der Ulbricht-Kugel: Aus dem exponentiellen Abfall der PSL-Intensität über die Messdauer lassen sich durch einen Fit der Kurve die Zeitkonstanten dieses Abfalls bestimmen. Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft den Verlauf der PSL-Intensität während einer Messung zur Bestimmung der PSL-Ausbeute in der Ulbricht-Kugel. Die grüne, gepunkt-

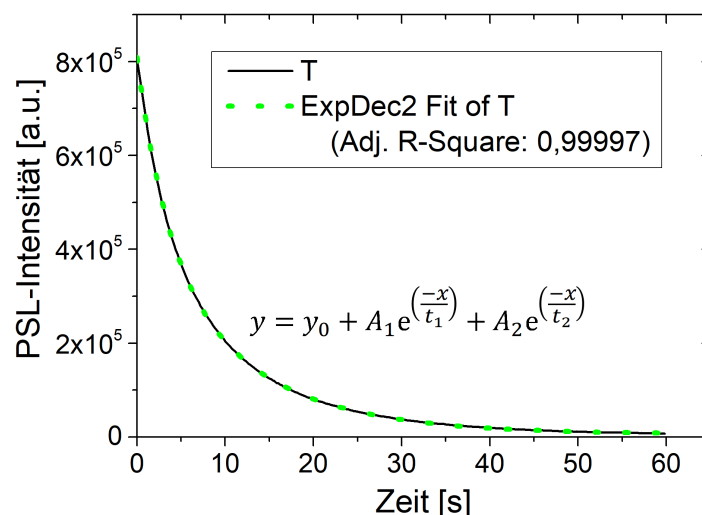


Abbildung 3.8: Exponentieller Abfall der PSL-Emission einer bereits getemperten und bestrahlten Probe in der Ulbricht-Kugel. Es wurde ein exponentieller Abfall mit zwei Zeitkonstanten gefittet (grüne gepunktete Linie).

tete Linie ist ein Fit der gemessenen Daten mit der Funktion des exponentiellen Zerfalls mit zwei Zeitkonstanten mit der angegebenen Formel.

3.2.3 Photolumineszenz

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zur Charakterisierung der elektronischen Struktur des in das CsBr-Wirtsgitter dotierten Europiums Photolumineszenz-Spektren aufgenommen. Neben den zwei Arten der Lumineszenz, der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz, lassen sich noch zwei Typen von Spektren unterscheiden. Einmal wird die Probe mit einer festen Anregungswellenlänge bestrahlt und die Intensität der Emission in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert, dieses Spektrum wird Emissionsspektrum genannt. Bei dem anderen Spektrumstyp, Anregungsspektrum genannt, wird die Intensität einer bestimmten Emission in Abhängigkeit der Wellenlänge des Anregungslichtes detektiert. Beide Arten der Messung wurden in dieser Arbeit verwendet. Die Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren betrug 254 nm. Das Anregungsspektrum für die Fluoreszenz wurde bei einer Wellenlänge von 442 nm und für die Phosphoreszenz bei einer Wellenlänge von 615 nm aufgenommen. Die Messungen wurden mit dem Cary Eclipse Fluoreszenz Spektrometer von Varian durchgeführt und besaßen den in Abbildung 3.7 (a) dargestellten Aufbau.

3.2.4 Röntgenlumineszenz

Zur Bestimmung der Röntgenlumineszenz wurden die Proben bei 75 kVp und 100 mAs mit einer Röntgendosis von 2 mGy bestrahlt und die dabei auftretende Lumineszenz mit einem Maya2000Pro Spektrometer von Ocean Optics gemessen. Der Aufbau der Messung ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt.

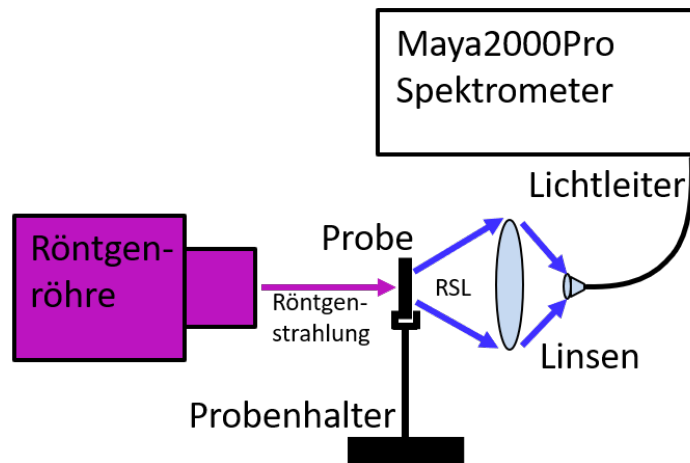


Abbildung 3.9: Messaufbau zur Messung der Röntgenlumineszenz.

3.2.5 Absorptionsmessungen

Es wurden zwei verschiedene Absorptionsmessungen an den Proben durchgeführt. Einmal wurde die Absorption bestrahlter Proben im Bereich des Anregungslichtes der PSL ($680 \text{ nm} \pm 150 \text{ nm}$) zur Bestimmung der F-Zentren-Konzentration und einmal die Absorption der Bildplatten im Bereich der Fluoreszenzanregung (245 nm bis 370 nm) gemessen. Beide Messungen wurden mittels eines Lambda 900 Spektrometers von PerkinElmer durchgeführt. Die Probe befand sich jeweils direkt vor der Ulbricht-Kugel mit dem eingebauten Detektor. Dies gewährleistet eine hohe Intensität des gemessenen Lichtes, da sowohl das transmittierte als auch teilweise das gestreute Licht detektiert wurde. Der Messung entsprechende Filter (BG3 Filter von Schott zur Filterung der PSL-Emission bei der Messung zur Bestimmung F-Zentren-Konzentration und UG11-Filter von Schott um die auftretende Fluoreszenz bei der Messung zur Absorption im UV-Bereich herauszufiltern) waren zwischen Probe und Detektor montiert. Der Aufbau dieser Absorptionsmessungen ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt.

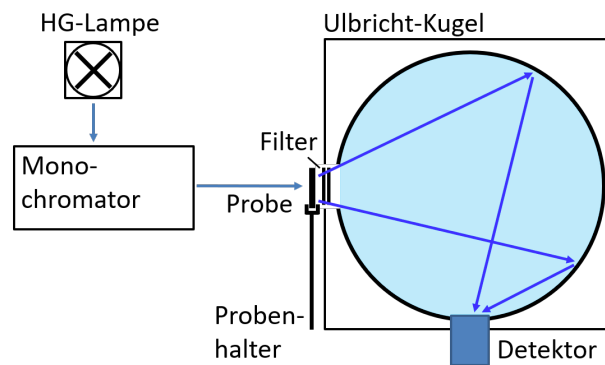


Abbildung 3.10: Messaufbau zur Bestimmung der Absorption.

3.2.6 Querschnitts- und Oberflächenaufnahmen mittels

Rasterelektronenmikroskops

Um den Einfluss der Morphologie und der Bearbeitungsschritte auf die Korngröße und Kornform zu untersuchen, wurden Aufnahmen des Querschnitts und der Oberfläche der Bildplatten mittels eines Rasterelektronenmikroskops (Philips XL30 FEG Scanning Electron Microscope) angefertigt. Dabei wird ein Elektronenstrahl über das vergrößert abzubildende Objekt gerastert und die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen des Objektes zur Erzeugung eines Bildes benutzt. Die detektierten, durch die Primärelektronen des Elektronenstrahl erzeugten, niedrig energetischen Sekundärelektronen stammen aus den obersten Nanometern der Oberfläche, da Sekundärelektronen aus tieferen Schichten vor Erreichen der Oberfläche

rekombinieren. Die emittierten Elektronen bilden die Topografie des Objektes ab. Eine stark vereinfachte Darstellung des Aufbaus eines REMs ist in Abbildung 3.11 zu sehen. Für die Querschnittsaufnahmen wurden die Proben gebrochen und eine Aufnahme der frischen Bruchkante angefertigt. Um eine Aufladung des schlecht leitenden CsBr und die damit einhergehende Beeinflussung der Sekundärelektronen während der Aufnahme zu verhindern, wurden die Proben mit einer dünnen Schicht aus Gold besputtert (Q300T von

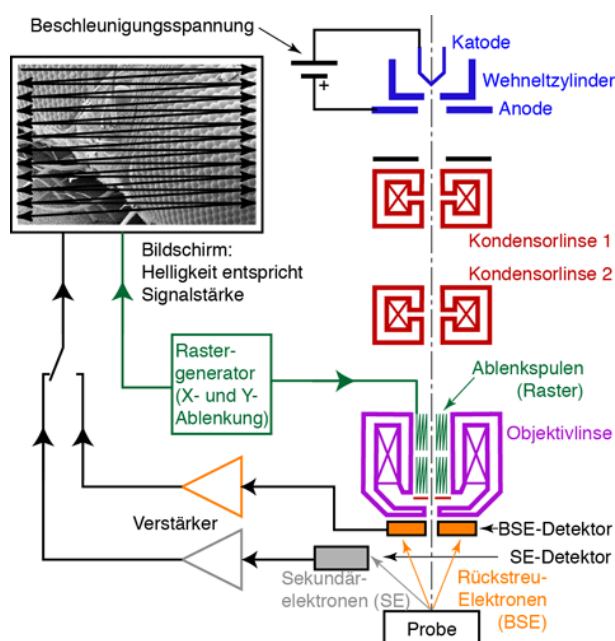


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops [70].



Quorum Technologies, 30 mA für 100 s).



4 Hochauflösender Scanner für Röntgenspeicherleuchtstoffplatten

Für das Auslesen der hergestellten Bildplatten und der Bestimmung der Auflösung wurde ein vom Autor dieser Arbeit selbstgebauter Scanner benutzt.

4.1 Aufbau und Funktionsweise

Der Scanner besteht aus einem unbeweglichen, ortsfesten Halter für die Bildplatten und einer beweglichen Einheit mit angeschlossener Ulbricht-Kugel (IS200-4 von Thorlabs), dem Anregungslaser (13MC+95CM Laser-Mikrofokusgenerator von Schäfter+Kirchhoff) und dem Photomultiplier (Photomultiplier-Röhre C944 von PerkinElmer Optoelectronics). Diese Einheit wurde auf einem verfahrbaren x-y-Tisch (LS-110 von PI micos) montiert und kann unterhalb der ortsfesten Bildplattenhalterung verfahren werden. Dieser Aufbau ermöglicht es, Bildplatten mit unterschiedlicher Form, Größe und Dicke zu vermessen. Die Ulbricht-Kugel fängt einen großen Anteil des emittierten Lichtes auf und führt ihn dem Detektor zu. So können auch Bildplatten mit einer niedrigen Empfindlichkeit vermessen werden.

Eine schematische Skizze und ein Bild des Messaufbaus ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Beim Auslesen wird die Bildplatte Zeile für Zeile mit einem Laser abgerastert und das emittierte Licht mithilfe der Ulbricht-Kugel dem Detektor zugeführt. Vor diesem befindet sich ein 3 mm dicker BG3 Filter von Schott, um das Laserlicht von der PSL zu trennen. Der Scanner und somit der Laser fährt pro gescannter Zeile kontinuierlich über die Probe. Dabei wird das analoge Signal des Photomultipliers mit einer Abtastfrequenz von 20.000 Hz erfasst und in einen digitalen Messpunkt umgewandelt. Mehrere dieser Messpunkte ergeben addiert dann den Intensitätswert eines Pixels. Die Anzahl der Messpunkte pro Pixel ist von der Abtastfrequenz, der Pixelgröße und der Verfahrensgeschwindigkeit des Scanners abhängig. In der verwendeten Standardeinstellung wurden 20 Messpunkte zu einem Pixel aufaddiert. Die höchstmögliche messbare Auflösung ist durch den Durchmesser des Anregungslasers des verwendeten Scanners begrenzt. Die minimale Pixelgröße, bzw. die gerade noch auflösbare Linienbreite, wird

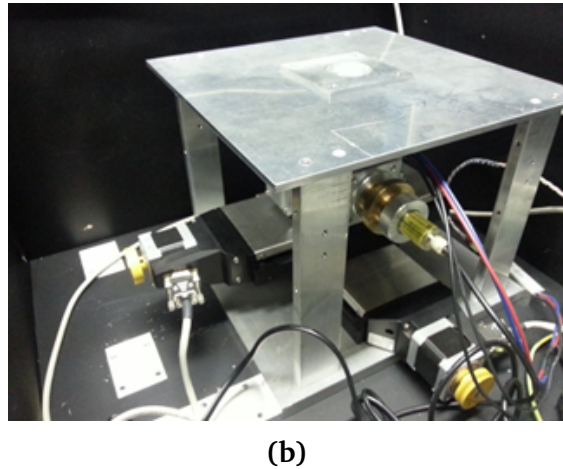
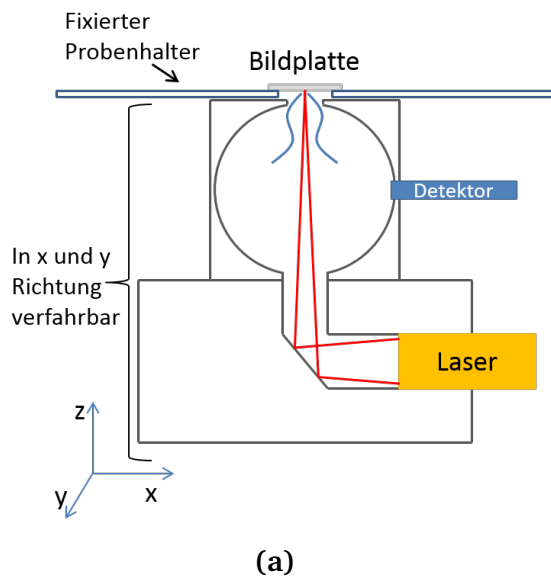


Abbildung 4.1: (a) Schematische Skizze des Aufbaus und (b) Foto des Scanners.

durch die Größe des Laserspots von $9\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt und die maximale Auflösung beträgt demnach 111 lp/mm . Um die inhärente Auflösung des Scanners experimentell zu bestimmen, wurde eine leicht gegenüber der Scanrichtung verdrehte scharfe Kante aus Edelstahl mit sehr hoher Intensität des Anregungslasers vermessen. Das am Edelstahl reflektierte Licht wurde genutzt, um ein Tiltet-Edge Image zu erzeugen, aus welchem die MTF berechnet wurde. Die Auflösung des gefertigten Scanners beträgt bei einer Pixelgröße von $10\text{ }\mu\text{m}$ mehr als 65 lp/mm bei einer $\text{MTF} = 0,3$ und ist somit ausreichend, die räumlichen Auflösungen der in dieser Arbeit vermessenen Bildplatten von bis zu 10 lp/mm ohne eine weitere Korrektur zu bestimmen. Das Bedien- und Steuerungsprogramm des Scanners wurde mit der Software LabView programmiert.

4.2 Abhängigkeit der Auflösung von Durchführungs- und Probenparametern

Um die idealen Scan-Parameter zu finden, wurde der Einfluss verschiedener Versuchsparameter auf die räumliche Auflösung untersucht. Die untersuchten Bildplatten wurden bei 75 kVp und 100 mAs mit einer Röntgendosis von 2 mGy bestrahlt und anschließend unter Verwendung von verschiedenen Versuchsparametern vermessen. Als erstes wurde die Reproduzierbarkeit der MTF bzw. des Verfahrens zur Bestimmung der räumlichen Auflösung getestet. Dazu wurde eine kommerziell erhältliche Bildplatte (Fuji St 4+) und eine in dieser Arbeit hergestellte Bildplatte mehrmals vermessen. Die Auflösung der kommerziellen, homogenen Bildplatte betrug $6,15\text{ lp/mm}$ mit einer Standardabweichung von $0,1\text{ lp/mm}$. Die in dieser

Arbeit hergestellte Bildplatte besaß eine Auflösung von 6,05 lp/mm mit einer Standardabweichung von 0,2 lp/mm. Die Ergebnisse ausgewählter Versuchsparameter sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Einfluss verschiedener Parameter auf die räumliche Auflösung der Bildplatten.

Parameter	Parameterwerte					
	Räumliche Auflösung [lp/mm]					
Laserstärke [mW]	11	13	15	18	21	25
	7,15	5,95	5,05	3,95	2,9	2,25
Pixelgröße [μm]	1	5	8	10	20	50
	6,7	6,7	6,2	6	5,7	5,15
Röntgenspannung [kVp]	40	50	60	70		
	5,6	5,75	5,5	5,1		
Wiederholte Messungen [n]	1	2	3	4	5	6
	5,7	5,7	6,1	6,15	6,35	6,45

Wird die Intensität des Anregungslasers erhöht, wird ein größeres Gebiet der Bildplatte angeregt und als Folge verschlechtert sich die räumliche Auflösung. Dass größere Pixel zu einer Verschlechterung der Auflösung führen, liegt daran, dass die scannerinhärente Auflösung herabgesetzt wird. Der leicht positive Einfluss einer niedrigeren Röntgenspannung kommt daher, dass sich durch die niedrigere Konzentration an F-Zentren das Volumen des Röntgenspeicherleuchtstoffes, in dem der Anregungslaser ausreichend Intensität besitzt, um die PSL anzuregen, verkleinert. Die Abnahme der F-Zentrenkonzentration ist ebenso für die Verbesserung der Auflösung bei wiederholter Vermessung der gleichen Probe ohne erneute Bestrahlung verantwortlich.

Das digitalisierte Signal des Photomultipliers war sehr verrauscht und enthielt vereinzelt Intensitätsspitzen, die einen vielfachen Betrag der benachbarten Messpunkte besaßen. Dies erschwerte die Auswertung der gewonnenen Daten und führte zu einem Rauschen bzw. Auftreten einzelner schwarzer Pixel in den aufgenommenen Röntgenbildern. Das Anwenden eines Medianfilters auf die Messpunkte schaffte Abhilfe. Die Verwendung eines Medianfilters von bis zu 9 Messpunkten hatte keinen Einfluss auf die gemessene Auflösung, eliminierte jedoch die Ausreißer und reduzierte das Rauschen des aufgenommenen Röntgenbildes. Zusätzlich zu den bereits genannten Größen wurden noch einige weitere Parameter vermessen, die

allerdings keinen erkennbaren Einfluss auf die räumliche Auflösung hatten. So hatte die verwendete Photomultiplier-Spannung keinen Einfluss auf die Auflösung, solange noch verwertbare Röntgenbilder aufgenommen werden konnten. Weitere Parameter die keinen Einfluss auf die räumliche Auflösung hatten, waren die Scan-Geschwindigkeit zwischen 5 mm/s und 25 mm/s, die Scan-Richtung und der Winkel des Tilted-Edge Images ($1,5^\circ$ oder $5,1^\circ$). Jedoch war die erhaltene ESF besser aufgelöst, d.h. sie besaß mehr Intensitätswerte pro Millimeter, je kleiner der Winkel war. Dies führte zu einer ebenso besser aufgelösten MTF, weshalb die Bildplatten in dieser Arbeit mit einem Winkel von $1,5^\circ$ vermessen wurden.

4.3 Beispiele von Röntgenbildern verschiedener Objekte

Im Folgenden sind einige mit dem Scanner aufgenommene Beispielbilder zu sehen. Abbildung 4.2 (a) zeigt ein Röntgenbild eines Liniengitters aus Blei. Der Abstand und die Dicke der Spalten in der Mitte beträgt 0,1 mm. Es sind also 2,5 Linienpaare in einem halben Millimeter zu erkennen, d.h. diese in dieser Arbeit hergestellte Bildplatte besitzt eine Auflösung, die besser als 5 Linienpaare pro Millimeter ist. Rechts daneben (Abbildung 4.2 (b)) ist eine Röntgenaufnahme eines Arbeitsspeichermoduls abgebildet. Diese Aufnahme wurde mittels einer Fuji ST4+ Bildplatte hergestellt. Abbildung 4.2 (c) zeigt das Röntgenbild einer selbstsichernden Schraube. Das Gewinde ist gut abgebildet und die geriffelte Unterseite des Schraubkopfes lässt sich erkennen. Ein Beispiel eines Tilted-Edge Images zur Bestimmung der MTF ist in Abbildung 4.2 (d) abgebildet.

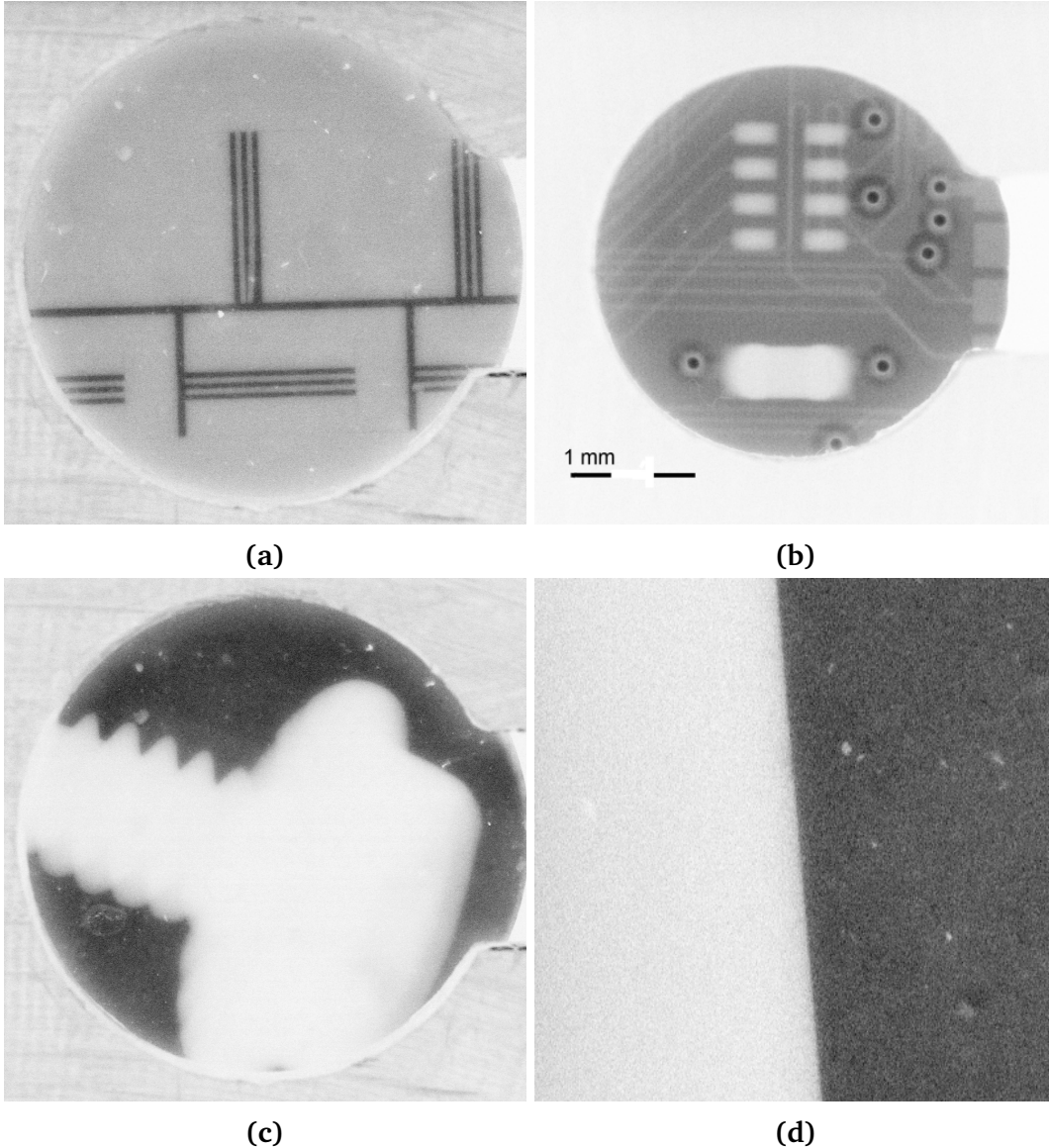


Abbildung 4.2: Röntgenbilder, aufgenommen mit dem Scanner (die sichtbare Kreisfläche der Bildplatte beträgt immer 9 mm): (a) 5 Linienpaare pro Millimeter auf einer in dieser Arbeit hergestellten Bildplatte (b) Ausschnitt eines Arbeitsspeichermoduls auf einer kommerziell erhältlichen Bildplatte von Dürr Dental (ST 4) (c) eine Schraube auf einer in dieser Arbeit hergestellten Bildplatte und (d) ein Tilted-Edge Image (4 mm auf 4 mm) einer in dieser Arbeit hergestellten Bildplatte.



5 Einfluss der Synthese-Parameter auf die räumliche Auflösung und die Morphologie

Es wurde der Einfluss der beiden in Kapitel 3.1.2 eingeführten Prozessabfolgen HTH und THTH auf die räumliche Auflösung und die Morphologie der Bildplatten untersucht. Dazu wurde von den behandelten Proben jeweils die räumliche Auflösung über die Hydrationsdauer bestimmt und Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen nach den einzelnen Behandlungsschritten mittels eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit dem bereits besprochenen Modell der Abhängigkeit der räumlichen Auflösung von den Streueigenschaften verglichen. Die Hydratation erfolgte in Exsikkatoren mit durch gesättigte Salzlösungen bestimmten Luftfeuchtigkeiten von 75 Prozent (mittels NaCl) und 33 Prozent (mittels MgCl_2). Die Temperaturbehandlung fand in einem Muffelofen an Luft oder auf einer Heizplatte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre bei 220 °C statt. Für die Herstellung der Bildplatten wurde das CsBr:Eu^{2+} -Pulver für 20 Minuten und, soweit nicht anders erwähnt, mit einem Pressdruck von 114 kN/cm² in einer Glove-Box zu Pellets verpresst.

5.1 Räumliche Auflösung

Die MTF wurde mit der Methode von Buhr [69] bestimmt und die räumliche Auflösung als die Ortsfrequenz festgelegt, bei der die MTF den Wert 0,3 besitzt (siehe Kapitel 3.1).

Abbildung 5.1 zeigt die Entwicklung der räumlichen Auflösung als Funktion der Hydrationsdauer für beide Prozessabfolgen bei einer 75%igen Luftfeuchtigkeit in Abbildung 5.1 (a) und einer 33%igen Luftfeuchtigkeit in Abbildung 5.1 (b). Die blauen Vierecke stellen dabei die HTH und die roten Dreiecke die THTH Behandlungsabfolge dar. Da die Daten sehr stark streuen, wird nur der allgemeine Trend der Entwicklung betrachtet und die Lagen einzelner

Datenpunkte als nicht relevant angesehen. Ein signifikanter Einfluss der Temperatmosphäre auf die Auflösung konnte nicht beobachtet werden.

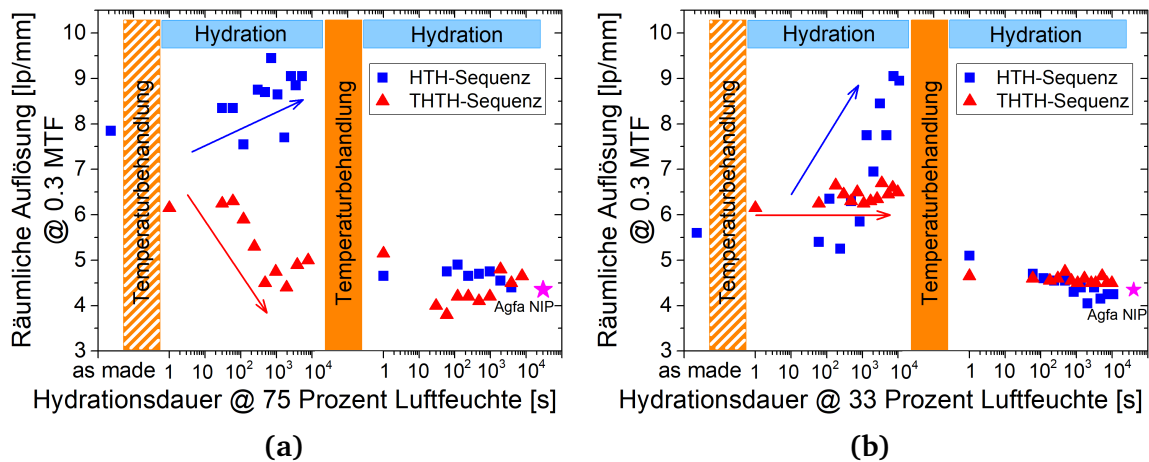


Abbildung 5.1: Räumliche Auflösung der Bildplatten für die Behandlungsabfolgen HTH und THTH in Abhängigkeit der Hydrationsdauer. Die Hydrations fand bei (a) 75 Prozent Luftfeuchte und (b) 33 Prozent Luftfeuchte statt.

Bei 75 Prozent Luftfeuchte hat die erste Hydrationsphase je nach Prozessabfolge einen entgegengesetzten Einfluss auf die räumliche Auflösung. Während im Falle der Prozessabfolge HTH die räumliche Auflösung mit zunehmender Hydrationszeit steigt, nimmt sie bei der Behandlungsfolge THTH im Laufe der Hydrations ab. Wird die weitere Entwicklung der räumlichen Auflösung für die HTH-Sequenz betrachtet, ist zu erkennen, dass die Temperaturbehandlung der hydratisierten Probe zu einer starken Abnahme der räumlichen Auflösung von ca. 9 lp/mm auf 4,5 lp/mm führt und die folgende Hydrationsphase keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Auflösung hat. Für die THTH-Sequenz zeigt die zweite Temperaturbehandlung nur einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung. Die zweite Hydrationsphase bei 75 Prozent Luftfeuchtigkeit führt ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung der räumlichen Auflösung.

Wird die Hydrationsphase mit einer Luftfeuchtigkeit von 33 Prozent durchgeführt, zeigt sich im Grunde wieder ein ähnlicher Verlauf der Auflösung mit dem Prozessablauf. Für die Prozessabfolge HTH verursacht die erste Hydrationsphase insgesamt einen starken Anstieg der räumlichen Auflösung, welcher sich allerdings erst ab einer Hydrationsdauer von ca. 1000 s zeigt. Die nachfolgende Temperaturbehandlung bewirkt eine starke Abnahme der Auflösung und die zweite Hydrationsphase hat nur einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung. Für die Prozessabfolge THTH haben die erste Temperaturbehandlung und die erste Hydrationsphase nur einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung. Die zweite Temperaturbehandlung bewirkt eine geringe Abnahme der räumlichen Auflösung, während die zweite Hydrationsphase wiederum nur

einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung hat. Es ist anzumerken, dass die zweite Hydratation für beide Prozessabläufe zu nahezu gleichen räumlichen Auflösungen führt, die zusätzlich auch noch mit der von kommerziellen NIPs (Agfa) übereinstimmen.

5.2 Optisches Erscheinungsbild

Abbildung 5.2 zeigt den Einfluss der Hydratation und der Temperaturbehandlung auf die Transparenz der Bildplatten. Ein signifikanter Einfluss der Temperatmosphäre auf das optische Erscheinungsbild konnte nicht beobachtet werden. Abbildungen 5.2 (a) bis (d) zeigen eine frisch gepresste Probe, die mit der HTH-Sequenz behandelt wurde, und Abbildung 5.2 (e) bis (h) eine der THTH-Sequenz ausgesetzte Probe. Abbildungen 5.2 (i) bis (l) zeigen die zeitlichen Zwischenschritte für die erste Hydratation einer frisch gepressten Probe.

Das Pellet verliert während der ersten Hydratation der HTH-Sequenz seine Transparenz und wird trüb (vgl. Abbildungen 5.2 (a) und (b), 3600 s in 75 Prozent Luftfeuchte). Auch die gelbe Einfärbung verschwindet innerhalb von ca. 600 s, was im Vergleich der Abbildungen 5.2 (i) und (l) zu erkennen ist. Dieses Verhalten ist sowohl bei 33 Prozent Luftfeuchte als auch bei 75 Prozent Luftfeuchte zu beobachten, wobei es bei 33 Prozent Luftfeuchte sehr viel langsamer vonstatten geht (selbst bei 15.000 s zeigt sich noch eine leicht gelbliche Eintrübung). Eine folgende Temperaturbehandlung verstärkt die Eintrübung leicht und die gelbliche Verfärbung kommt wieder zum Vorschein. Durch die abschließende Hydratation verliert das Pellet wiederum seine gelbe Farbe und wird weiß-gräulich. Diesmal geht der Vorgang schneller vonstatten und die gelbliche Einfärbung ist bereits nach 120 s verschwunden.

Die gelbe Farbe einer frisch gepressten Probe spricht für das Vorhandensein mindestens einer zweiten Phase, die sich vermutlich aufgrund des Herstellungsprozesses an den Korngrenzen des CsBr gebildet hat. Hesse et al. [55] stellten Einkristalle der CsEuBr₃-Phase her und berichteten, dass diese eine gelbliche Farbe besitzen. Weiterhin besitzt CsEuBr₃ Eu²⁺-Fluoreszenz und verliert diese Eigenschaft bei einer Degradation durch Wasseraufnahme [55]. Die degradierte Phase ist nach Ehrenberg et al. [59] Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O und weist eine Eu³⁺-Phosphoreszenz auf. Appleby et al. [50] beobachteten diese Farbänderung von gelb nach weiß ebenfalls durch das Aussetzen der Bildplatten der Luftfeuchtigkeit und fanden, dass dieser Vorgang reversibel ist. Durch das Aussetzen der Bildplatte einem Vakuum färbte sich die Bildplatte erneut gelb und es konnte eine gleichzeitige, durch IR-Absorption festgestellte Entfernung von Wassermolekülen aus dem Material beobachtet werden. Da schon das Lagern der Bildplatten in einem auf 100 °C eingestellten Trockenschrank ausreicht, um die

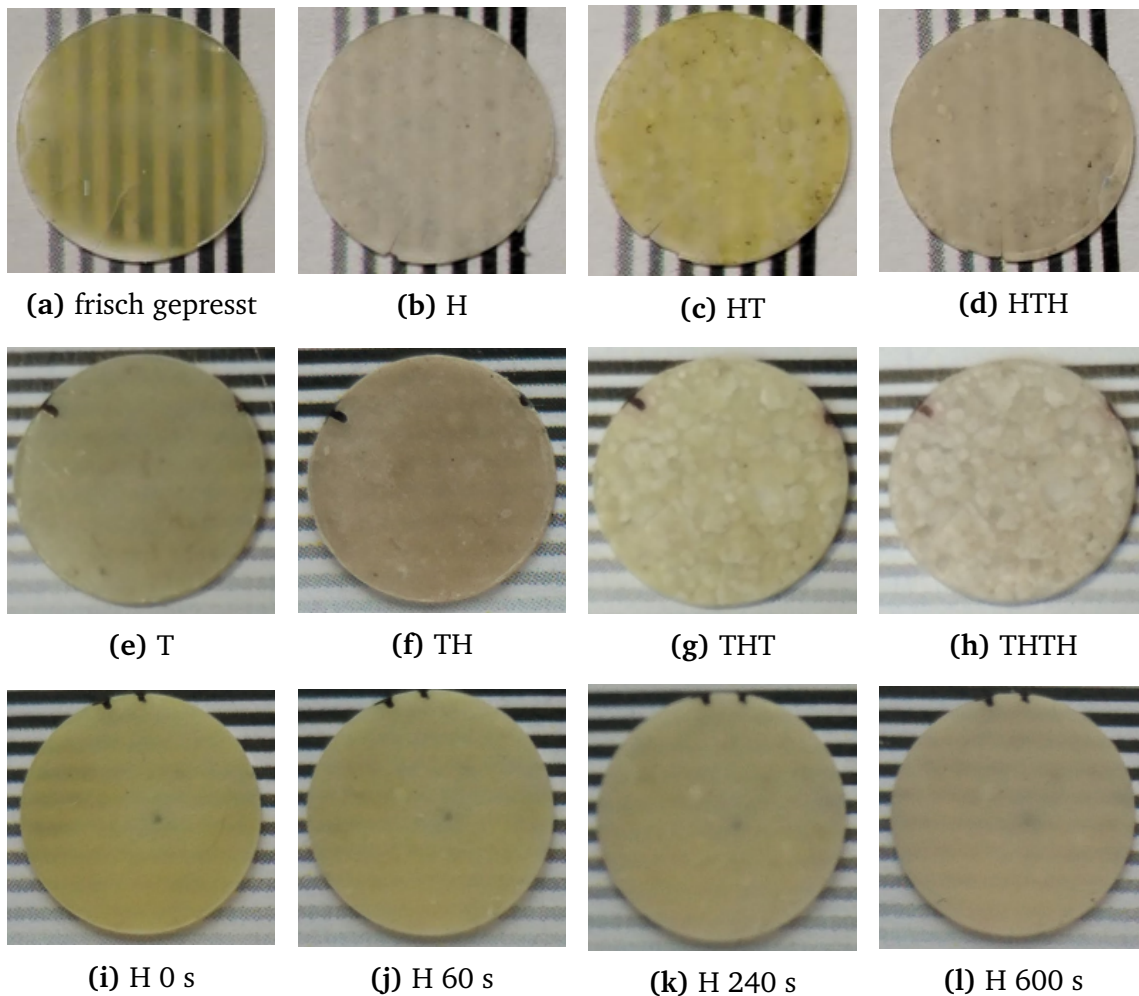
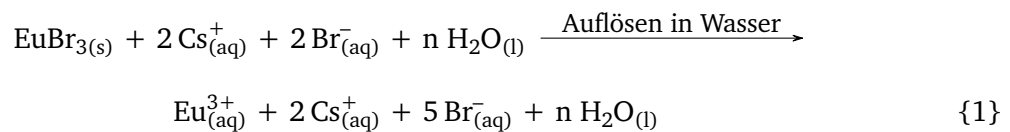


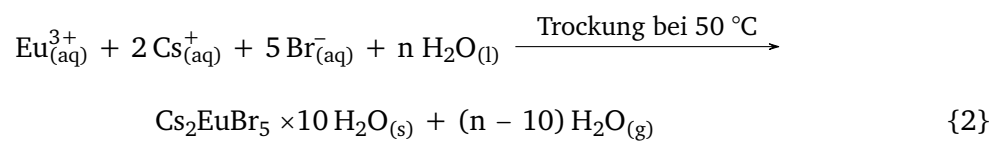
Abbildung 5.2: Aussehen der Bildplatten über die Behandlungsabfolgen HTH (a)-(d) und THTH (e)-(h). Abbildungen (i) bis (l) zeigen die Entfärbung einer frisch gepressten Bildplatte mit zunehmender Hydrationsdauer.

gelbe Einfärbung wiederherzustellen, ist davon auszugehen, dass nur lose gebundenes Oberflächenwasser für die Entfärbung verantwortlich ist. Aufgrund der literaturbekannten Daten liegt daher die Vermutung nahe, dass während des ersten Trocknungsschrittes bei 50 °C des mit Europium(III)-Bromid versetzten CsBr-Schlammes sich $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ an den Korngrenzen bildet und die gelbe Farbe der Bildplatten nach dem Trocknungsschritt bei 120 °C durch die CsEuBr_3 -Phase hervorgerufen wird. Über das Verhältnis dieser Phasen zueinander lässt sich bisher keine Aussage treffen, weshalb zunächst von einem Gemisch beider Phasen an den Korngrenzen ausgegangen wird. Die zur Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} benötigten Elektronen stammen von Br^- -Ionen. Die entstehenden neutralen Bromatome verflüchtigen als gasförmiges Br_2 . Entsprechende chemische Reaktionen könnten wie folgt verlaufen:

EuBr₃-Zugabe in den gesättigten CsBr-Schlamm:



Abscheidung der Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O-Phase an den Korngrenzen während des ersten Trocknungsschrittes bei 50 °C:



Umwandlung von Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O in CsEuBr₃ während des zweiten Trocknungsschrittes bei 120 °C:

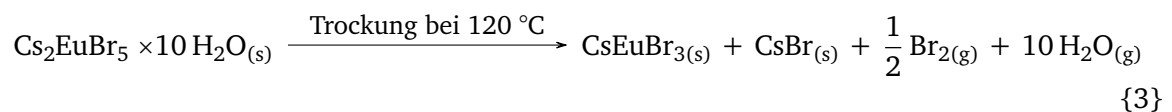


Abbildung 5.3 stellt die Verteilung des Europiums und die Phasenbildung an den Korngrenzen einer frisch gepressten Bildplatte schematisch dar. Dieses Modell wird im Laufe der

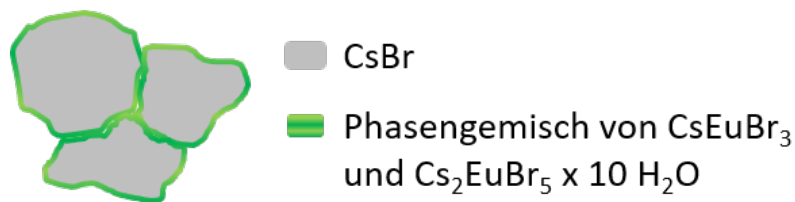


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Probenmorphologie einer frisch gepressten Bildplatte.

Arbeit durch neue Erkenntnisse erweitert und ergänzt.

Wird die THTH Behandlungsabfolge angewendet (Abbildungen 5.2 (e)-(h)), verursacht schon die erste Temperaturbehandlung einen leichten Verlust der Transparenz. Allerdings ist dieser nicht so groß, wie der Vergleich der Abbildungen 5.2 (a) und (e) vermuten lässt. Das Pulver aus dem diese Bildplatte hergestellt wurde, besaß eine mittlere Korngröße von 10 µm im Gegensatz zu ca. 2 µm für die in Abbildung 5.2 (a) gezeigte. Es konnte beobachtet werden, dass Pulver, die im Mittel eine größere Korngröße besaßen, sich nicht so transparent pressen

ließen wie Pulver mit kleineren Körnern. Die transparentesten Bildplatten ließen sich aus Pulver herstellen, welches in einer Planetenmühle gemahlen wurde. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass in diesem Pulver die Korngrößenverteilung von sehr kleinen Partikeln (im sub μm Bereich) bis hin zu Partikeln der gewählten Siebgröße vorhanden sind. Diese sehr kleinen Partikel setzen sich zwischen die größeren und ermöglichen so das Pressen einer recht homogenen und transparenten Bildplatte, während sich bei Fehlen dieser kleinen Partikel beim Pressen luftgefüllte Poren zwischen den größeren Partikeln bilden und die Bildplatte somit eintrüben. Abbildung 5.2 (i) zeigt eine frisch gepresste Bildplatte aus dem gleichen grobkörnigen Pulver. Aufgrund der schlechten Transparenz ist ein Vergleich der grobkörnigen Proben (Abbildungen 5.2 (e)-(l)) nicht ganz einfach. Allerdings ist zu erkennen, dass die temperaturbehandelte Probe (Abbildung 5.2 (e)) eine ähnliche Transparenz zeigt wie die frisch gepresste Probe (Abbildung 5.2 (i)). Eine leichte Abnahme der Gelbfärbung durch die Temperaturbehandlung ist ebenfalls zu erkennen. Die weitere Entwicklung deckt sich im Prinzip mit der Entwicklung während der HTH-Sequenz. Die Hydrationen verursachen eine Entfärbung der Bildplatten, während die Temperaturbehandlungen eine Gelbfärbung verursachen. Auch hier war die gelbe Färbung innerhalb der ersten 120 s der zweiten Hydratation verschwunden. Für die zweite Temperaturbehandlung ist bei der hier verwendeten Probe (porig, mit viel eingelagertem Wasser) anzumerken, dass die Aufheizphase zu schnell vonstatten ging und sich Blasen durch das verdampfende Wasser im Material bildeten. Bei langsamen Erhitzen und einer Trocknung bei 80 °C für eine Stunde vor der Temperaturbehandlung lässt sich die Bildung solcher Blasen unterdrücken. Bei den Bildplatten, die für die Bestimmung der räumlichen Auflösung verwendet wurden, wurden die Temperaturbehandlungen so durchgeführt, dass sich keine Blasen bildeten.

Das hier beobachtete Verhalten der Eintrübung während der Hydratation ist auch bei den aus gemahlenem Pulver hergestellten Bildplatten zu sehen und wurde ausführlich von Nicola Winch behandelt [15] und die Rekristallisation des Materials als Ursache genannt.

5.3 Morphologie

Wie bereits in Kapitel 2.4 besprochen, hat die Morphologie der Bildplatte einen großen Einfluss auf ihre Streueigenschaften und somit auf ihre räumliche Auflösung. Nachdem der Einfluss der durchgeführten Behandlungsschritte der Hydratation und der Temperaturbehandlung auf die räumliche Auflösung im vorherigen Kapitel 5.1 gezeigt wurde, wird in diesem Kapitel untersucht, wie sich die Behandlungsabfolgen HTH und THTH auf die Morphologie der Bild-

platten auswirken. Die Bildplatten wurden bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre getempert und die Hydratation fand bei 75 Prozent Luftfeuchte bzw. bei 33 Prozent Luftfeuchte statt.

5.3.1 Oberfläche

Zunächst wurde der Einfluss einer Hydratation bei einer 75%igen Luftfeuchtigkeit auf die Oberfläche der Bildplatten untersucht. Dazu wurden REM-Aufnahmen von einer unbehandelten und einer getemperten Probe vor, während und nach der Hydratation aufgenommen.

Hydratation einer unbehandelten Probe

Abbildung 5.4 zeigt die Oberfläche einer Bildplatte während einer Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte. Die Hydrationsdauer nimmt von links nach rechts zu ((a): frisch gepresst, (b): 120 s hydratisiert und (c): 900 s hydratisiert) und die zweite Zeile zeigt jeweils eine 10-fache Vergrößerung des darüber liegenden Bildes. Die frisch gepresste Probe zeigt eine, bis auf die Rillen des Pressstempels, sehr homogene und glatte Oberfläche. In der Vergrößerung sind teilweise die einzelnen Körner des Pulvers zu erkennen. Größtenteils ist die Oberfläche jedoch glatt und die Körner zu einer homogenen Masse verpresst. Wird diese Probe hydratisiert, zeigt sich eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur. Mit fortschreitender Hydratation rekristallisiert das Pulver von Keimstellen ausgehend in große, abgegrenzte Bereiche, in denen das Pulver zu einer Einheit zu verschmelzen scheint (siehe Abbildung 5.4 (b) und (e)). In den noch nicht von dieser Rekristallisation betroffenen Gebieten zeigt sich ebenfalls ein Einfluss der Hydratation. Die vormals homogen verpressten Partikel des Pulvers separieren sich und abgetrennte Bereiche mehrerer Partikel sind gut zu erkennen. Zudem bilden sich große Zwischenräume aus (siehe Abbildung 5.4 (e)). Wird die Hydratation fortgesetzt, wachsen diese rekristallisierten Gebiete weiter, bis sie die gesamte Oberfläche der Bildplatte besetzen. Nach einer Hydrationsdauer von 900 s ist die gesamte Oberfläche in große, von einander durch recht breite Spalten getrennte Bereiche rekristallisiert. Die Größe dieser Bereiche schwankt stark zwischen 10 μm auf 10 μm bis hinzu einer Größe von 200 μm auf 200 μm .

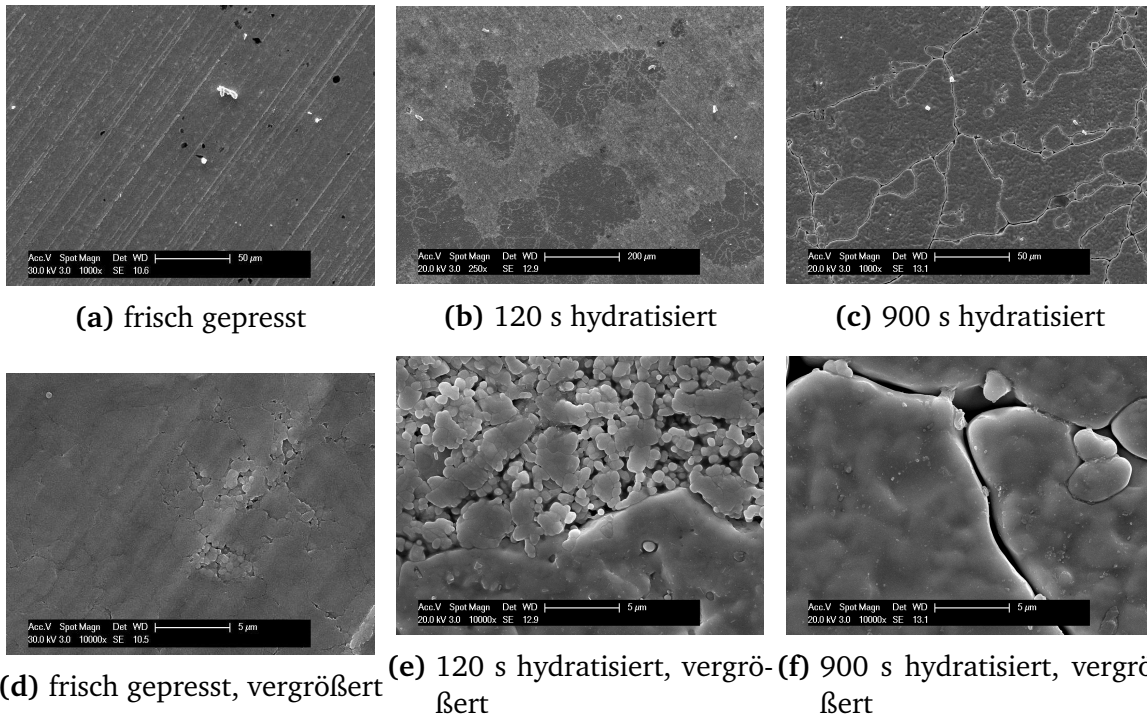


Abbildung 5.4: Änderungen der Morphologie einer frisch gepressten Bildplatte durch Hydratation an 75 Prozent Luftfeuchtigkeit: (a) frisch gepresst, (b) 120 s hydratisiert und (c) 900 s hydratisiert. (d), (e) und (f) zeigen jeweils eine Vergrößerung der Bilder (a), (b) und (c).

Hydratation einer getemperten Probe

Abbildung 5.5 zeigt die Entwicklung der Oberfläche während der ersten Hydratation einer bereits getemperten Probe der THTH-Sequenz. Im Vergleich zwischen Abbildung 5.5 (a) und Abbildung 5.4 (a) ist zu erkennen, dass die Temperaturbehandlung keinen großen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche hat. Wird diese getemperte Probe nun hydratisiert (Abbildungen 5.5 (d)), zeigt sich im Vergleich mit der hydratisierten Probe der HTH-Sequenz (Abbildung 5.4 (f)) ein deutlich geringerer Einfluss der Hydratation auf die Oberfläche. Es tritt eine sehr leichte Kornvergrößerung auf und in der Oberfläche sind nun einzelne Körner zu erkennen. Im Vergleich der durch die Hydratation hervorgerufenen Oberflächenrekristallisation einer unbehandelten und einer getemperten Probe zeigt sich deutlich, dass die Temperaturbehandlung eine Rekristallisation unterdrückt, bzw. einen stabilisierenden Einfluss auf die Morphologie der Bildplatten hat.

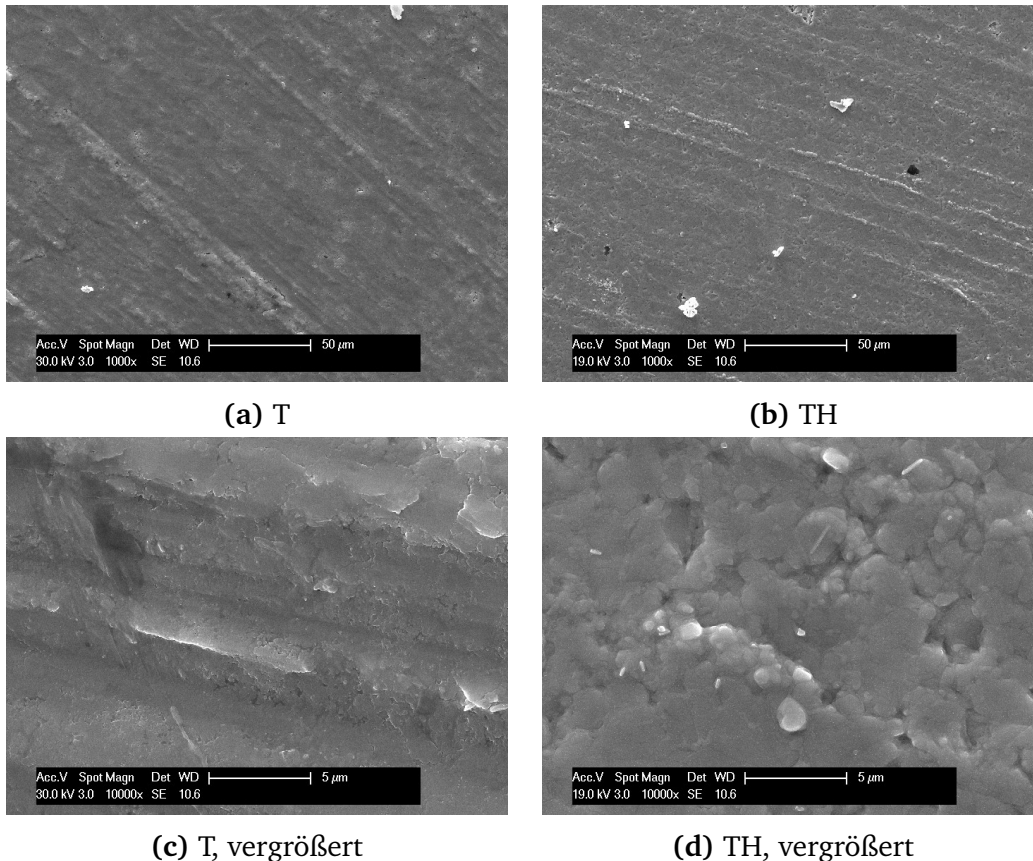


Abbildung 5.5: Änderungen der Morphologie einer bereits getemperten Bildplatte durch Hydration an 75 Prozent Luftfeuchte. Dargestellt ist die TH-Sequenz: (a) T: zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre getempert und (b) TH: zusätzlich 3600 s hydratisiert. (c) und (d) zeigen jeweils eine Vergrößerung der Bilder (a) und (b).

5.3.2 Bulk

Die bei der Hydration einer frisch gepressten, unbehandelten Probe beobachtete Rekristallisation der Oberfläche lässt die Frage aufkommen, wie sich diese im Bulk widerspiegelt. Zur Untersuchung dieser Frage wurden zunächst Querschnittsaufnahmen von einer mit der HTH- und einer mit der THTH-Sequenz bei 75 Prozent Luftfeuchte behandelten Probe aufgenommen. Ergänzt wurde die Untersuchung durch eine Variation des bei der Herstellung der Pellets verwendeten Pressdrucks und dessen Auswirkung auf die Rekristallisation. Zusätzlich wurde die gleiche Fragestellung für eine auf 33 Prozent reduzierten Luftfeuchte untersucht.

5.3.2.1 Hydration bei 75 Prozent Luftfeuchte

Behandlungsabfolge HTH

Abbildung 5.6 zeigt mittels REM-Querschnittsaufnahmen den Einfluss der Prozessabfolge HTH nach Behandlung bei 75 Prozent Luftfeuchtigkeit auf die Morphologie des Bulkmaterials eines frisch gepressten Pellets. Es zeigt sich, dass die erste Hydration eine Rekristallisation bewirkt, welche mit zunehmender Hydrationsdauer von der Oberfläche beginnend in das Pellet hineinwächst, bis sich die Rekristallisationsfronten von beiden Seiten circa in der Mitte des Pellets treffen. Dies ist etwa nach 1000 s bis 2000 s der Fall. Während die Rekristallisation von außen nach innen in das Material hineinwächst, zeigen die zwischen den Rekristallisationsfronten liegenden Körner nur einen minimalen Einfluss durch die Hydratation. Dies deutet darauf hin, dass das für die Rekristallisation verantwortliche Wasser komplett für den Rekristallisationsprozess verbraucht wird und das tiefer liegende Material nicht erreicht. Durch diese Rekristallisation bilden sich große Bereiche, die an Einkristalle erinnern. Bei genauerem Hinsehen ist jedoch in Abbildung 5.6(e), einer Vergrößerung von 5.6(b), immer noch eine verwaschene Morphologie der ursprünglichen Körner zu erkennen. Diese verwaschene Morphologie ruft den Anschein hervor, dass die Körner miteinander verschmolzen sind, sich aber eine durchgehende Struktur zwischen den Körnern gebildet hat. Auch bei weiterer Hydratation (Abbildungen 5.6(c) und 5.6(f)) ändert sich diese Morphologie der größer werdenden Bereiche nicht. Die Feuchtigkeit der Hydrationsatmosphäre scheidet sich aufgrund der hygrophilen Natur des CsBr auf der Oberfläche der Bildplatte ab und bildet einen dünnen Film. Aufgrund der guten Löslichkeit des CsBr und der hohen Beweglichkeit der Cs^+ - und Br^- -Ionen in Wasser findet eine Ostwald-Reifung statt und die Partikel des Pulvers rekristallisieren zu großen Strukturen, um die Oberflächenenergie zu optimieren. Diese Kristallbildung aus dem gelösten Zustand geht schnell vonstatten [68] und treibt das Wasser und somit die Rekristallisation weiter in die Bildplatte hinein. Die nachfolgende Temperaturbehandlung bricht dann diese großen, zusammengeschmolzenen Strukturen auf und es bilden sich erneut Körner (Abbildung 5.6 (g)). Im Vergleich zu den ursprünglichen Körnern ($1\text{ }\mu\text{m}$ - $5\text{ }\mu\text{m}$) sind diese jedoch um das drei bis vierfache größer ($10\text{ }\mu\text{m}$ - $20\text{ }\mu\text{m}$) und besitzen eine länglichere Form mit Vorzugsrichtung in Richtung der Rekristallisationsfront. Die Korngrenzen der neu gebildeten Körner sind scharf und geradlinig mit kleinen rundlichen Poren an den Korngrenzen. Diese Poren bilden sich wahrscheinlich durch das Verdampfen des bei der Hydratation eingedrungenen Wassers. Die zweite Hydratation bildet rundlichere Körner

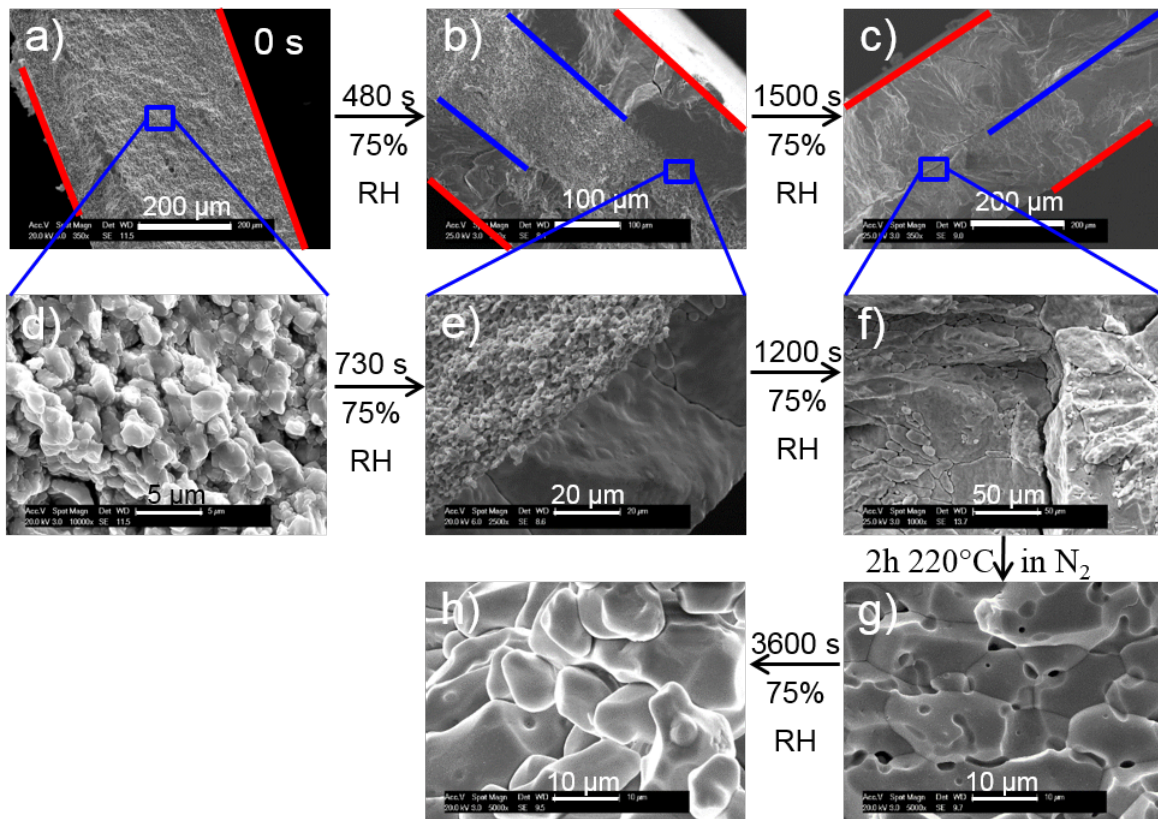
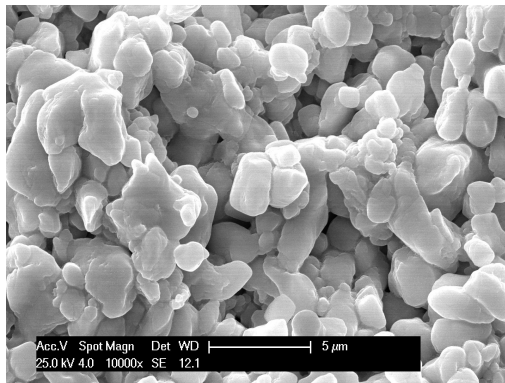


Abbildung 5.6: Änderungen der Morphologie einer frisch gepressten Bildplatte durch Hydratation an 75 Prozent Luftfeuchtigkeit und Temperaturbehandlung bei 220 °C. Dargestellt ist die HTH-Sequenz: (a) frisch gepresst, (b) H: 480 s hydratisiert und (c) H: 1500 s hydratisiert; (d), (e) und (f) sind Vergrößerungen von (a), (b) und (c); (g) T: zwei Stunden in einer Stickstoffatmosphäre getempert und (h) H: 3600 s hydratisiert.

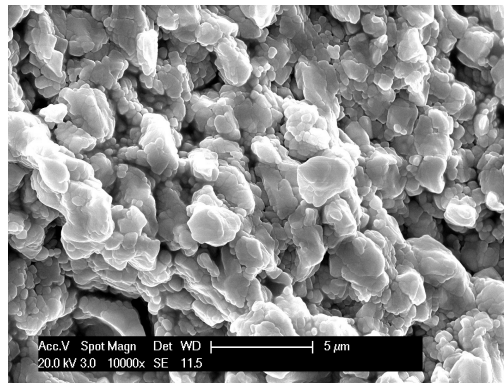
ohne scharfe Ecken mit größeren, luftgefüllten Korngrenzen (siehe Abbildung 5.6 (h)). Beide Hydrationen verursachen zusätzlich eine Verminderung der mechanischen Stabilität der Pellets. Sie werden brüchig und spröde.

Einfluss des Pressdruckes: Beim Vergleich der mit unterschiedlichem Druck gepressten Bildplatten zeigt die mit 13 kN/cm^2 gepresste Probe ein grobkörnigeres bzw. homogeneres Pulver als die mit 114 kN/cm^2 gepresste Probe (siehe Abbildungen 5.7 (a) und (b)).

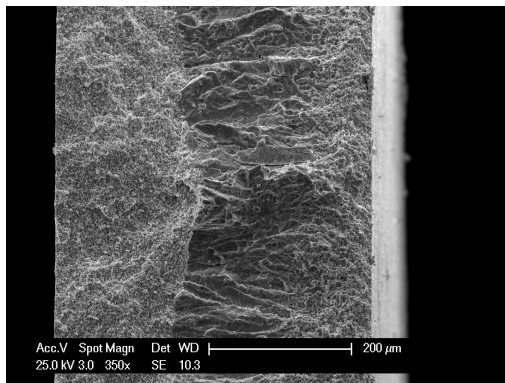
Die beiden Proben wurden jedoch aus dem gleichen Pulver-Patch hergestellt. Der Pressvorgang mit höherem Pressdruck scheint die Körner des Pulvers in kleinere Partikel aufzubrechen und erzeugt so 'Partikelcluster'. Dass der bei der Herstellung der Bildplatten verwendete Pressdruck einen Einfluss auf das Rekristallisationsverhalten der Pellets während der ersten Hydratation hat, zeigt sich aus einem Vergleich der Abbildungen 5.7 (c) und (d). Die mit 114 kN/cm^2 gepresste Probe zeigt die bereits besprochene Rekristallisation von der Oberflä-



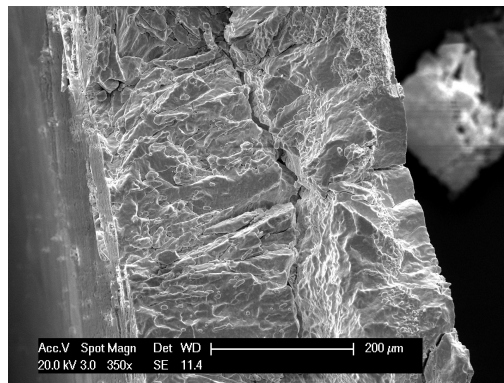
(a) Pressdruck: 13 kN/cm²



(b) Pressdruck: 114 kN/cm²



(c) Pressdruck: 13 kN/cm², hydratisiert



(d) Pressdruck: 114 kN/cm², hydratisiert

Abbildung 5.7: Änderungen der Morphologie mit unterschiedlichen Drücken gepresster Bildplatten durch Hydration an 75 Prozent Luftfeuchte: (a) mit 13 kN/cm² gepresst, (b) mit 114 kN/cm² gepresst, (c) mit 13 kN/cm² gepresst und 3600 s hydratisiert und (d) mit 114 kN/cm² gepresst und 3600 s hydratisiert.

che in das Material (siehe Abbildung 5.7 (d)). Die weniger stark gepresste Probe hingegen zeigt zwar auch eine Rekristallisation (siehe Abbildung 5.7 (c)), diese startet jedoch nicht unbedingt von der Oberfläche und die sich bildenden Strukturen sind kleiner und verzweigter und zeigen viele kleine Poren.

Geschwindigkeit der Bulkrekristallisation: Abbildung 5.8 zeigt die Rekristallisationstiefe über die Hydrationsdauer für drei Pellets mit verschiedenen Pressdrücken von 38 kN/cm², 76 kN/cm² und 114 kN/cm². Die Rekristallisation von mit 13 kN/cm² gepressten Proben war unregelmäßig und es konnte keine Rekristallisationstiefe bestimmt werden. Es wurden jeweils mehrere REM-Aufnahmen der Proben für die zunehmenden Hydrationsdauern aufgenommen und der Fortschritt der Rekristallisation mittels Mittlung mehrerer Messungen an festgelegten Stellen bestimmt. Es scheint einen Kompromiss für die Durchlässigkeit des Materials bezüglich des Wasserdampfes und dem verbesserten Kontakt zwischen

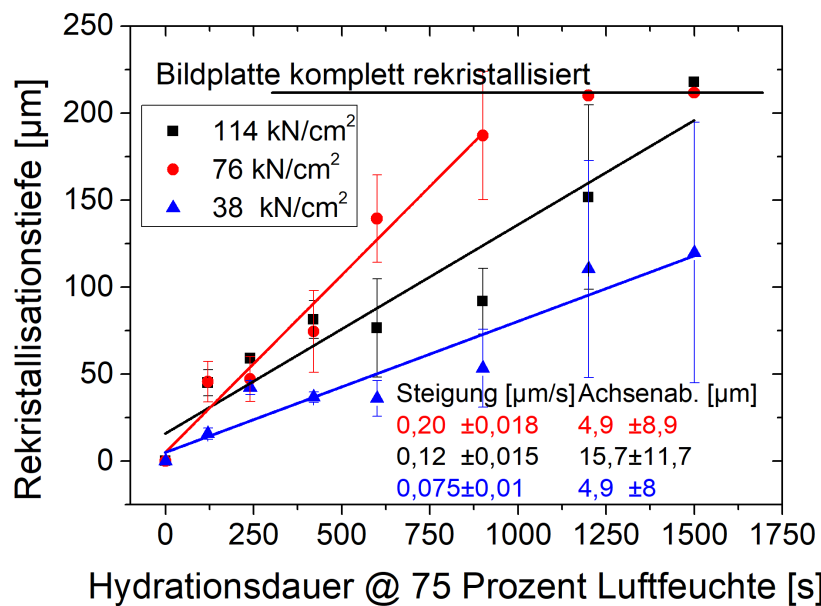


Abbildung 5.8: Rekristallisationstiefe und Geschwindigkeit der Rekristallisationsfront für mit 38 kN/cm^2 , 76 kN/cm^2 und 114 kN/cm^2 gepressten Bildplatten bei der Hydratation in 75 Prozent Luftfeuchte.

einzelnen Körnern mit höherer Packungsdichte zu geben. Die höchste Rekristallisationsgeschwindigkeit der Pellets liegt bei einem Pressdruck zwischen 76 kN/cm^2 und 114 kN/cm^2 .

Massenzunahme und Dickenänderung während der Hydratation: Abbildung 5.9 zeigt die Gewichtszunahme zweier Bildplatten während der ersten Hydratation der HTH- bzw. der THTH-Sequenz. Generell ist festzustellen, dass die Gewichtszunahme sehr gering ist und insgesamt nur $0,2 \%$ - $0,3 \%$ beträgt. Eine Temperaturbehandlung reduziert das Gewicht wieder um etwa die gleiche Masse. Mit fortschreitender Hydratation nimmt die Masse einer frisch gepressten Probe zu, bis sie nach ca. 1000 s in eine Sättigung läuft. Diese Zeit deckt sich gut mit der zur vollständigen Rekristallisation benötigten Zeit. Daraus lässt sich folgern, dass während dieser Rekristallisation in den ersten 1000 s der Hydratation zusätzliche Wassermoleküle in das Material eingebaut werden oder sich an der Oberfläche der Partikel anlagern. Appleby et al. [18] berichteten ebenso von einer Massenzunahme des CsBr:Eu^{2+} -Pulvers, wenn dieses Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde. In der genannten Arbeit betrug die Massenzunahme allerdings 2% - 3% für eine Hydrationsdauer von ca. einer Stunde in 99%-iger Luftfeuchtigkeit und ging erst nach ca. 250 min für ca. 100 min in Sättigung, bevor es sich verflüssigte. Die Zunahme der Masse bis zu dieser Sättigung betrug etwa 8% Prozent, was einem H_2O -Molekül pro CsBr -Zelle entspricht. Der Unterschied in der Höhe der Massenzunahme ist entweder auf die unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten zurückzuführen oder darauf, dass das für die vorliegende Arbeit benutzte CsBr -Pulver schon halbwegs mit Was-

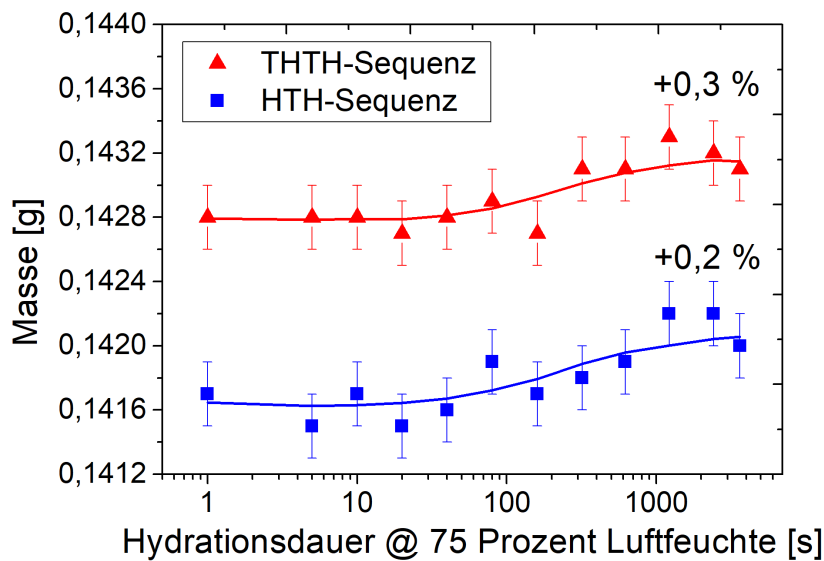


Abbildung 5.9: Massenzunahme der Bildplatten während der Hydratation in 75% Luftfeuchtigkeit.

sermolekülen gesättigt ist, da es in einer wasserhaltigen Ethanol-Lösung auskristallisiert ist und dadurch direkt Wasser in seine Kristallstruktur einbauen kann. Ein weiteres Indiz für die bereits vorhandene Sättigung mit Kristallwasser ergibt sich aus der Messung der Dicke der Bildplatten über die Hydrationszeit und dem Vergleich mit der aus der Dichte und dem Gewicht berechneten theoretischen Dicke. Tabelle 5.1 zeigt die für pures CsBr ($4,44 \text{ g/cm}^3$) und hydratisiertes CsBr ($4,8 \text{ g/cm}^3$) berechnete Dicken im Vergleich zu den aus REM-Aufnahmen extrahierten Dicken. Zunächst scheinen die gemessenen Dicken für eine frisch gepresste bzw.

Tabelle 5.1: Einfluss der Hydratation und des Pressdruckes auf die Dicke [μm] der Bildplatten.

	114 kN/cm ²	76 kN/cm ²	38 kN/cm ²
Pures CsBr	431	431	432
0 s Hydrationszeit	428	414	432
1500 s Hydrationszeit	378	405	415
Hydratisiertes CsBr	397	397	397

eine hydratisierte Probe gut mit den berechneten Dicken für reines CsBr bzw. hydratisiertes CsBr übereinzustimmen. Dies setzt allerdings voraus, dass keinerlei Poren in den frisch gepressten Proben vorhanden waren und dass das CsBr beim Pressen zu 100 Prozent verdichtet wurde. Dem widerspricht auf der einen Seite die Dickenabnahme und die geringe

Massenzunahme während der Hydratation und auf der anderen Seite die nicht 100 prozentige Transparenz der frisch gepressten Proben. Wahrscheinlicher ist, dass das hiesige CsBr schon mit Wassermolekülen gesättigt ist und nach dem Pressen durch vorhandene Poren ein größeres Volumen hat. Letztere werden dann durch die Rekristallisation aus dem Material verdrängt und die Dicke der Bildplatten nimmt ab.

Behandlungsabfolge THTH

Wird die zweite Prozessabfolge THTH angewendet, verläuft die Entwicklung der Morphologie entschieden anders. Abbildung 5.10 zeigt die Querschnittsaufnahmen des Bulkmaterials der Bildplatte in Abhängigkeit der Prozessschritte Temperaturbehandlung T, Hydratation TH, erneute Temperaturbehandlung THT und abschließende Hydratation THTH. Die erste Tempe-

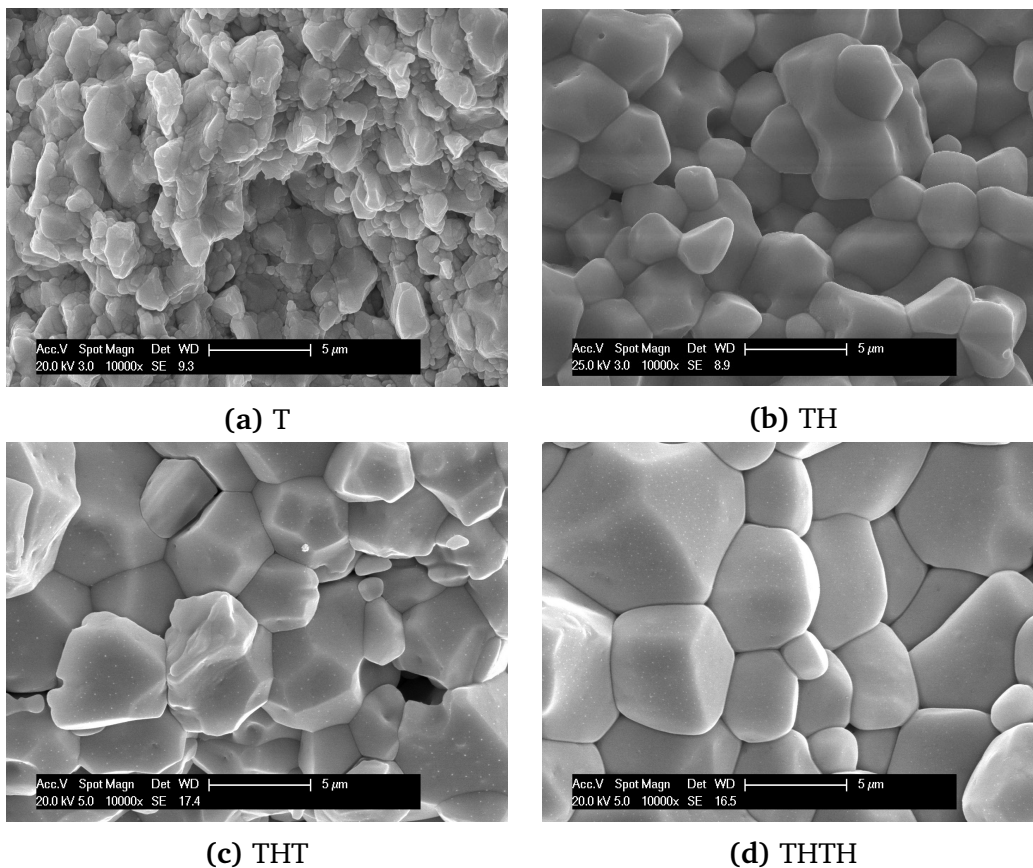


Abbildung 5.10: Änderungen der Morphologie einer bereits getemperten Bildplatte durch Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchtigkeit und Temperaturbehandlung bei 220 °C. Dargestellt ist die THTH-Sequenz: (a) T: zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre getempert, (b) H: 3600 s hydratisiert, (c) T: zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre getempert und (d) H: 3600 s hydratisiert.

raturbehandlung hat dabei kaum einen Einfluss auf die Struktur der Bildplatten wie aus dem

Vergleich der Abbildungen 5.10 (a) und 5.6 (d) für eine frisch gepresste Probe zu erkennen ist. In diesem Fall bewirkt die nachfolgende erste Hydratation nicht wie bei der HTH-Sequenz eine Rekristallisation von der Oberfläche des Pellets beginnend, sondern nur eine geringe Ostwald-Reifung der Körner. Die Körner werden größer und homogener in ihrer Form und haben leicht abgerundete Korngrenzen, ohne große Lücken oder Poren zu bilden. Das Wasser scheint auch hier die Oberfläche der Körner anzulösen und diese zu verbinden. Dieser Effekt ist jedoch im Vergleich zur HTH-Sequenz verringert. Eine weitere Temperaturbehandlung führt zu einem geringen weiteren Kornwachstum und einer schärferen Ausbildung der Korngrenzen. Die zweite Hydratation bewirkt dann ein weiteres leichtes Kornwachstum und eine geringe Abrundung der Korngrenzen.

XRD Ergebnisse

Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse einer Röntgendiffraktometrie(XRD)-Untersuchung einer frisch gepressten Probe und der mit verschiedenen Behandlungsschritten der Sequenzen HTH und THTH behandelten Proben. Die frisch gepresste Probe zeigt die laut ICDD-Datenbank für CsBr typischen Reflexe. Es sind keine Reflexe einer zweiten Phase auszumachen. Hackenschmied et al. [33] führten XRD-Untersuchungen an CsBr:Eu²⁺ mit einer Europiumdotierung von bis zu 5 mol% durch und fanden Reflexe, die sie der CsEuBr₃-Phase zuschreiben konnten. Einer der CsEuBr₃-Phase zugeschriebenen Reflexe liegt bei 26,2°. Dass

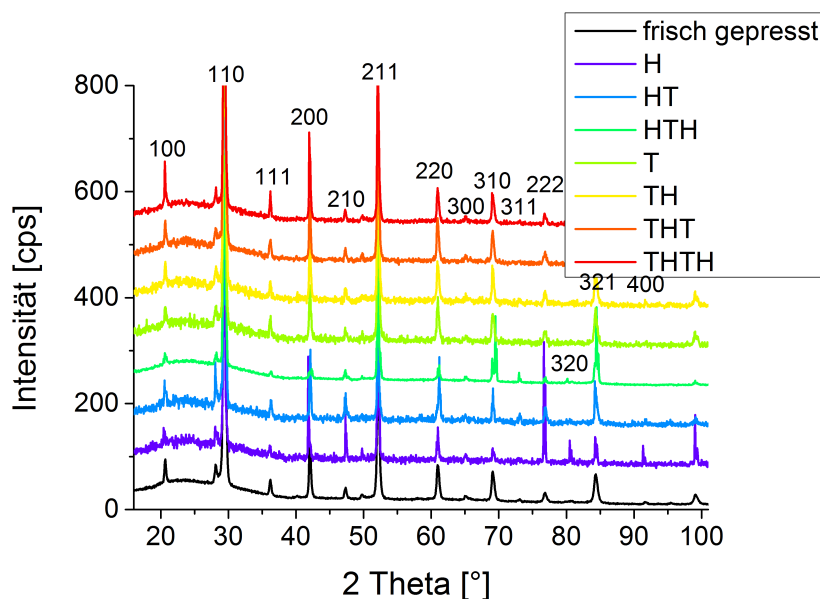


Abbildung 5.11: XRD-Ergebnisse der untersuchten Bildplatten für die Behandlungsabfolgen HTH und THTH. Den Reflexen des reinen CsBr sind die entsprechenden Miller-Indizes zugeordnet.

die in dieser Arbeit durchgeführten XRD-Messungen diese Reflexe nicht zeigen, kann daran liegen, dass die Konzentration des Europium zu gering war, um die CsEuBr₃ Reflexe sichtbar zu machen. Dazu kommt wahrscheinlich eine kleine Partikelgröße der CsEuBr₃-Partikel, die zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite der Reflexe führt und diese dadurch noch schwerer zu erkennen sind. Da die zweite Phase vermutlich in sehr kleinen Partikeln verteilt über die Kornoberfläche des CsBr-Pulvers vorliegt, sind die stark verbreiterten Reflexe nicht mehr zu erkennen. Eine Veränderung im Verhältnis der Intensität der Reflexe zueinander zeigt das Ausbilden einer Vorzugsrichtung der Kristallebenen im Gitter an. Für den Fall einer hydratisierten Probe könnten die veränderten Intensitäten einiger Peaks ein Zeichen für das Ausbilden einer Vorzugsrichtung sein. Dies lässt sich mit der von der Oberfläche ins Volumen hineinwachsenden Rekristallization der Bildplatten erklären.

5.3.2.2 Hydration bei 33 % Luftfeuchtigkeit

Der Einfluss einer 33%igen relativen Luftfeuchte auf die Morphologie der Bildplatten während des Hydratisierens ist in den Abbildungen 5.12 bzw. 5.13 für die HTH-Sequenz bzw. die THTH-Sequenz dargestellt.

Behandlungsabfolge HTH

Der Einfluss der ersten Hydration bei 33 Prozent Luftfeuchte auf eine frisch gepresste Probe in der HTH-Sequenz zeigt einen grundsätzlichen Unterschied zu einer Hydration bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 Prozent. Es findet keine von der Pelletoberfläche in das Material hineinwachsende Rekristallisation und keine Bildung von großen, einkristallinen Körnern statt. Stattdessen zeigt sich eine leichte Kornvergrößerung und Homogenisierung im gesamten Querschnitt der Probe (siehe Abbildung 5.12 (b)). Die Größe der entstehenden Körner entspricht in etwa der Größe der aus vielen kleinen Teilpartikeln bestehenden und vor der Hydration vorhandenen 'Partikelclustern'. Die entstehenden Körner werden ein wenig kantiger und es bilden sich keine Hohlräume in den Korngrenzen. Den stärksten Einfluss auf die Morphologie und die Korngröße in der HTH-Sequenz hat die erste Temperaturbehandlung. Sie bewirkt eine Verdopplung bis Verdreifachung des Korndurchmessers (siehe Abbildung 5.12 (c)). Die Kornform und die Beschaffenheit der Korngrenzen ändern sich nicht wesentlich. Es zeigen sich immer noch klare, facettierte Kornformen und dichte Korngrenzen. Der Einfluss der zweiten Hydration ist wiederum gering, die Körner runden sich leicht

ab und sind nicht mehr ganz so dicht gepackt wie nach der Temperaturbehandlung (siehe Abbildung 5.12 (d)).

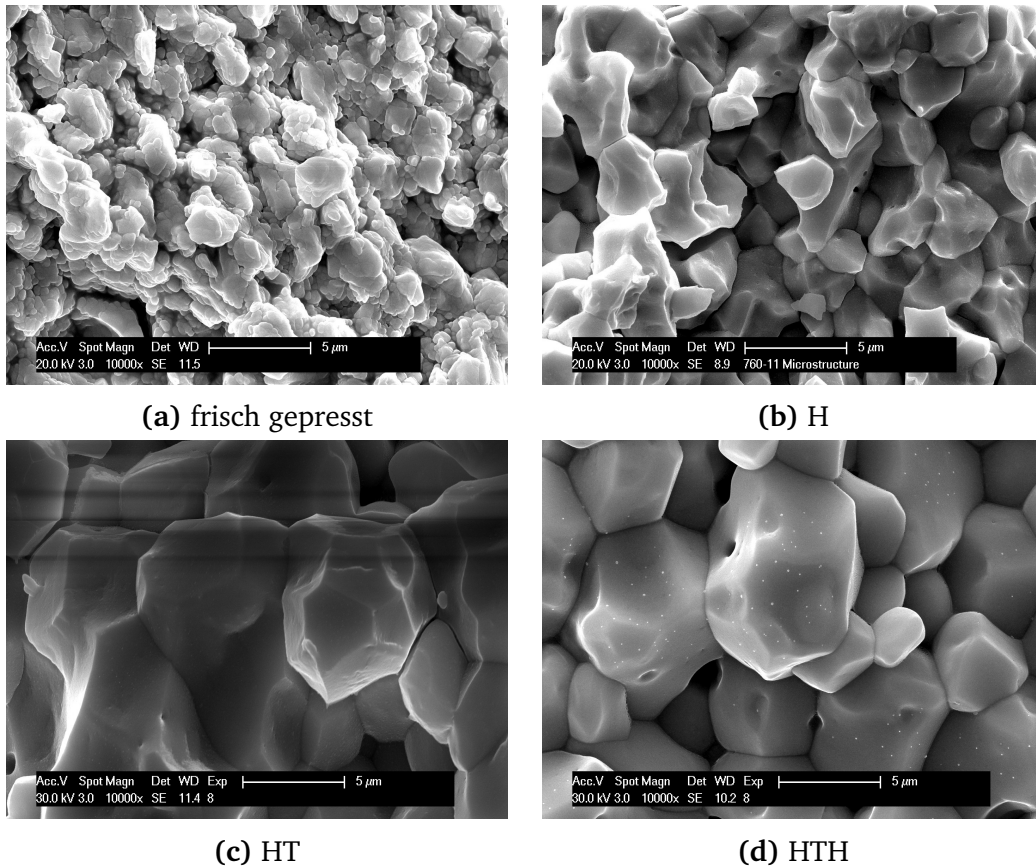


Abbildung 5.12: Änderungen der Morphologie einer frisch gepressten Bildplatte durch Hydration an 33 Prozent Luftfeuchte und Temperaturbehandlung bei 220 °C. Dargestellt ist die HTH-Sequenz: (a) frisch gepresst, (b) H: 3600 s hydratisiert, (c) T: zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre getempert und (d) H: 3600 s hydratisiert.

Behandlungsabfolge THTH

In der Prozessabfolge THTH (siehe Abbildung 5.13) bewirkt die anfängliche Temperaturbehandlung, wie bereits in Abbildung 5.10 (a) dargestellt, keine großen Änderungen in der Morphologie. Die folgende Hydration der getemperten Probe bei 33 Prozent Luftfeuchte bewirkt im Gegensatz zu einer Hydration bei 75 Prozent Luftfeuchte so gut wie keine Veränderung in der Morphologie. Andeutungsweise ist der Ansatz einer Abrundung bzw. ein Aufweichen der Korngrenzen zu erkennen (siehe Abbildung 5.13 (b)). Die folgende, zweite Temperaturbehandlung lässt die Körner hingegen stark wachsen. Der Korndurchmesser vergrößert sich von ca. 1 μ m bis 3 μ m auf ca. 5 μ m bis 10 μ m (siehe Abbildung 5.13 (c)). Die

abschließende Hydration bewirkt wiederum eine leichte Kornvergrößerung und eine 'Aufweitung' der Korngrenzen.

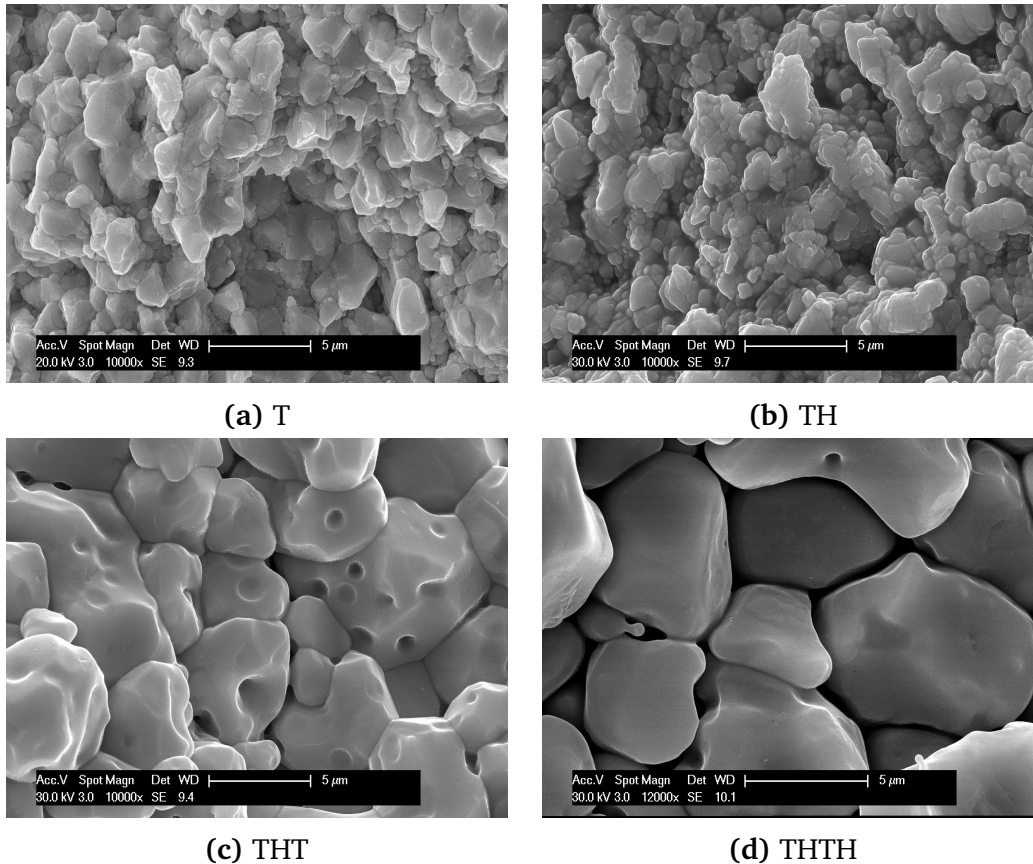


Abbildung 5.13: Änderungen der Morphologie einer bereits getemperten Bildplatte durch Hydration an 33 Prozent Luftfeuchte und Temperaturbehandlung bei 220 °C. Dargestellt ist die THTH-Sequenz: (a) T: zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre getempert, (b) H: 3600 s hydratisiert, (c) T: zwei Stunden in Stickstoffatmosphäre getempert und (d) H: 3600 s hydratisiert.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Wird der zeitliche Verlauf der räumlichen Auflösung während den Hydrationen mit der Färbung und mit der erkennbaren Eintrübung der Bildplatten verglichen, ist kein Zusammenhang zu erkennen.

Wird die fortschreitende Abnahme der Gelbfärbung der Bildplatten mit der Rekristallisation während der Hydrationen verglichen, fällt auf, dass der Vorgang der Entfärbung schneller als die Rekristallisation vonstatten geht. Dies beobachtete auch Appleby et al. [50]. Die Bildplatte ist schon nach einer Hydrationsdauer von ca. 600 s entfärbt, allerdings noch nicht

komplett rekristallisiert. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass das Wasser von den Korngrenzen ins Korn diffundiert und so zur Entfärbung beiträgt, bevor es zur Rekristallisation kommt, die von Kristallisationskeimen an der Oberfläche ausgeht und in das Material hineinwächst.

Wird die Entwicklung der Auflösung mit der Entwicklung der Morphologie über die Prozessschritte verglichen, fällt eine gute Übereinstimmung mit dem weiter oben vorgestellten Modell (siehe Kapitel 2.4) auf. Abbildung 5.14 ordnet die aus den REM-Aufnahmen erkennbare Morphologie für die HTH- und THTH-Sequenzen jeweils der Änderung der räumlichen Auflösung zu.

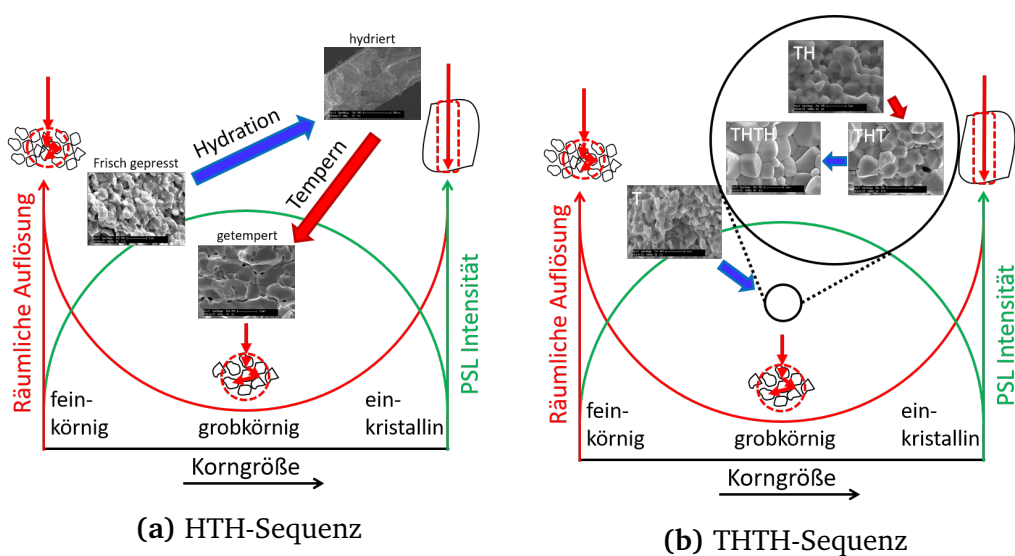


Abbildung 5.14: Einfluss der Morphologie auf die räumliche Auflösung.

Für die HTH-Sequenz bilden sich während der ersten Hydratation bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 Prozent von der Oberfläche der Pellets in das Volumen hineinwachsende, sehr große Körner mit einer an einen Einkristall erinnernden Morphologie aus (siehe Abbildung 5.6). Die bereits rekristallisierten Körner befinden sich dementsprechend am rechten Rand der Abbildung 5.14 (a) und die räumliche Auflösung nimmt zu. Die Temperaturbehandlung der hydratisierten Probe führt zu einer starken Abnahme der räumlichen Auflösung von ca. 9 lp/mm auf 4,5 lp/mm und die folgende Hydratation hat keinen Einfluss mehr auf die Auflösung. Die starke Abnahme durch die Temperaturbehandlung lässt sich durch das Aufbrechen der großen, einkristallähnlichen Strukturen in kleinere Körner (siehe Abbildung 5.6(g)) erklären. Dadurch verschiebt sich die Korngröße wieder in die Mitte der Abbildung 5.14 (a). Während der zweiten Hydratation wachsen die Körner nur leicht und runden sich dabei ab, dies hat nur einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung.

Der Vergleich der Entwicklung der räumlichen Auflösung mit der strukturellen Veränderung (siehe Kapitel 5.3) für die THTH-Sequenz deutet an, dass die anfängliche Korngröße auf der linken Seite der Abbildung 5.14 (b) liegt. Die Korngröße nimmt im Verlauf der ersten Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte zu und die Auflösung dementsprechend ab. Die zweite Temperaturbehandlung zeigt entsprechend der geringen strukturellen Veränderung, die diese hervorruft, nur einen leichten Einfluss auf die räumliche Auflösung. Das leichte Kornwachstum der zweiten Hydratation führt zu keiner signifikanten Änderung der räumlichen Auflösung. Dementsprechend befindet sich die Korngröße während der letzten beiden Behandlungsschritte in der Mitte der Abbildung 5.14 (b).

Wird die Hydratation mit einer Luftfeuchte von 33 Prozent durchgeführt, zeigt sich im Grunde ein ähnlicher Verlauf der Auflösung mit dem Prozessablauf. Bei der HTH-Sequenz verursacht die erste Hydratation einen starken Anstieg der räumlichen Auflösung. Dieser Anstieg kann nicht mit der Morphologieänderung (siehe Abbildung 5.12) erklärt werden, da sich die Korngröße kaum ändert. Hier ist die durch die Hydratation erfolgte Eintrübung der Bildplatte für die Verbesserung der Auflösung verantwortlich. Das an den Korngrenzen eingelagerte Wasser erzeugt durch den Übergang des Lichtes von Korn zu Wasser zu Korn zusätzliche Streuzentren und erhöht so die Auflösung. Die nachfolgende Temperaturbehandlung und abschließende Hydratation zeigen den durch das Modell in Abbildung 2.11 vorhergesagten Einfluss auf die räumliche Auflösung. Die Temperaturbehandlung verursacht eine Kornvergrößerung und somit eine Abnahme der Auflösung. Die abschließende Hydratation hat entsprechend der geringen Morphologieänderung und schon vorhandener Eintrübung nur einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung. Bei der THTH-Sequenz verhält sich die räumliche Auflösung wieder entsprechend der Vorhersage der Abbildung 2.11. Die erste Temperaturbehandlung und die erste Hydratation haben nur einen geringen Einfluss auf die Morphologie (siehe Abbildung 5.12) und auch nur einen geringen Einfluss auf die räumliche Auflösung. Die Kornvergrößerung durch die zweite Temperaturbehandlung bewirkt eine Abnahme der räumlichen Auflösung, während die zweite Hydratation wiederum nur einen geringen Einfluss auf die Kornstruktur und damit auf die räumliche Auflösung hat.



6 Einfluss der Synthese-Parameter auf die funktionellen und optischen Eigenschaften

Nur das zweiwertige Europium bildet PSL-aktive Zentren. Daher wurde mit Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen der Einfluss der Prozessschritte auf die Eu^{2+} und Eu^{3+} Konzentrationen untersucht und die Ergebnisse, um einen eventuellen Zusammenhang mit der Korngröße zu klären, mit der PSL-Ausbeute der Bildplatten und mit dem in Abbildung 2.11 vorgestellten Modell verglichen. Zur weiteren Untersuchung wurden optische Eigenschaften, wie die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenz-Spektren, die Röntgenlumineszenz sowie die UV/VIS-Absorption über die verschiedenen Prozessschritte herangezogen. Veränderungen der funktionellen Mechanismen, der PSL-aktiven Zentren und des Einbaus des Europiums in das CsBr während der Hydratation und der Temperaturbehandlung werden diskutiert.

6.1 Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Konzentration

Zur Untersuchung der Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Konzentrationen wurde die Fluoreszenz bzw. die Phosphoreszenz über die Hydrationsdauer für die verschiedenen Versuchsparameter und Behandlungsabfolgen gemessen. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 254 nm. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Emissionsmessung der Fluoreszenz für die erste Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte für eine TH-Sequenz.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Scheitelwerte der Eu^{2+} -Fluoreszenz bei 442 nm als Indikator der Eu^{2+} -Konzentration und die Scheitelwerte der Eu^{3+} -Phosphoreszenz bei 615 nm als Indikator für die Eu^{3+} -Konzentration verwendet und aufgetragen. Die Wahl dieser Wellenlängen ergibt sich aus den bereits im Kapitel 2.3.2 besprochenen Energiediagrammen der Anregung bzw. der Desaktivierung der Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Ionen (siehe Abbildung 2.6).

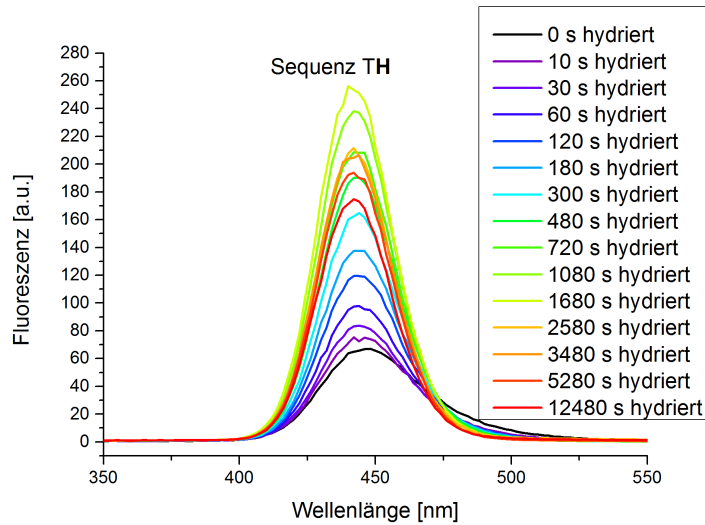


Abbildung 6.1: Fluoreszenzemission bei der ersten Hydratation mit 75 Prozent Luftfeuchte für verschiedene Hydrationsdauern einer TH Sequenz.

Abbildung 6.2 zeigt die daraus resultierenden Intensitäten der Eu^{2+} -Fluoreszenz bzw. der Eu^{3+} -Phosphoreszenz der untersuchten Bildplatten für die HTH- und THTH-Sequenzen in doppelt logarithmischer Auftragung.

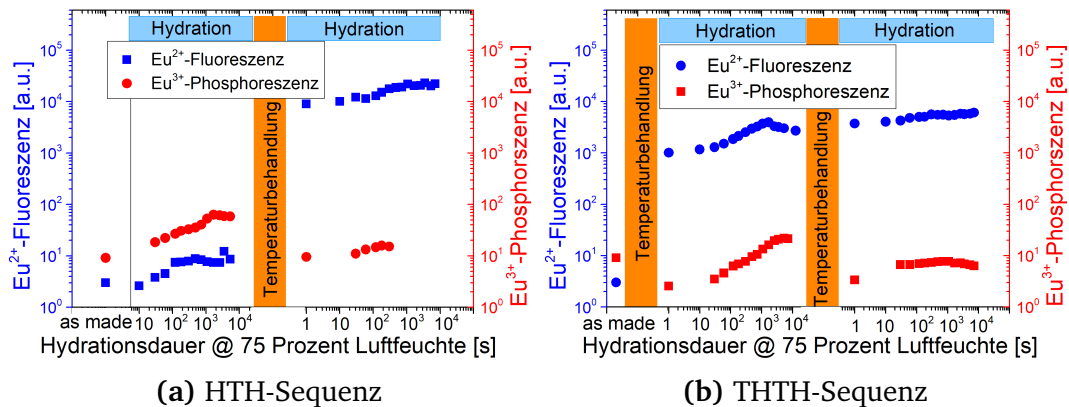


Abbildung 6.2: Änderungen der Intensität der Eu^{2+} -Fluoreszenz und der Eu^{3+} -Phosphoreszenz mit zunehmender Hydrationsdauer bei 75 Prozent Luftfeuchte für (a) die HTH- und (b) die THTH-Sequenz. Die Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre statt.

Dabei zeigt sich, dass die Fluoreszenz einer unbehandelten Probe sehr gering ist und im Laufe der ersten Hydratation der HTH-Sequenz um den Faktor 3 zu nimmt, bevor sie in Sättigung geht (siehe Abbildung 6.2 (a)). Die anschließende Temperaturbehandlung führt zu einem starken Anstieg der Fluoreszenz von knapp drei Größenordnungen und die folgende Hydratation verstärkt die Fluoreszenz um den Faktor 2. Die Phosphoreszenz nimmt dabei während der ersten Hydratation um einen Faktor 7 zu. Die Intensität steigt bis zu einer Hy-

drationsdauer von ca. 1000 s bis 2000 s und bleibt danach im wesentlichen konstant. Die anschließende Temperaturbehandlung bewirkt bei der Phosphoreszenz, im Gegensatz zu der starken Zunahme bei der Fluoreszenz, eine Abnahme der Intensität um ebenfalls einen Faktor von 7. Durch die zweite Hydratation nimmt die Phosphoreszenz um einen Faktor von 1,6 zu. Die Deutung dieser Ergebnisse erfolgt nach der Betrachtung der THTH-Sequenz im folgenden Abschnitt.

Bei der THTH-Sequenz zeigt sich bei der anfänglichen Temperaturbehandlung der gleiche Effekte wie bei der HTH Behandlungsabfolge (siehe Abbildung 6.2 (a)). Die Fluoreszenz erfährt eine starke Zunahme von mehreren Größenordnungen, während die Phosphoreszenz um knapp eine Größenordnung abnimmt. Die folgende Hydratation führt jeweils zu einer Zunahme der Intensität, die diesmal bei der Phosphoreszenz etwas stärker ausgeprägt ist. Auch hier zeigt sich eine Änderung im Trend nach einer Hydrationsdauer von ca. 1000 s bis 2000 s. Die bis dahin beobachtete Steigerung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz endet, wobei die Intensität der Phosphoreszenz gleich bleibt während die Fluoreszenz leicht abnimmt. Die anschließende Temperaturbehandlung hat auf die Fluoreszenz nur einen geringen positiven Einfluss, während die Phosphoreszenz wieder recht stark abnimmt. Die abschließende Hydratation führt zu einer leichten Zunahme der Fluoreszenz, während die Phosphoreszenz relativ konstant bleibt, mit anfänglich einer leichten Zunahme gefolgt von einer leichten Abnahme.

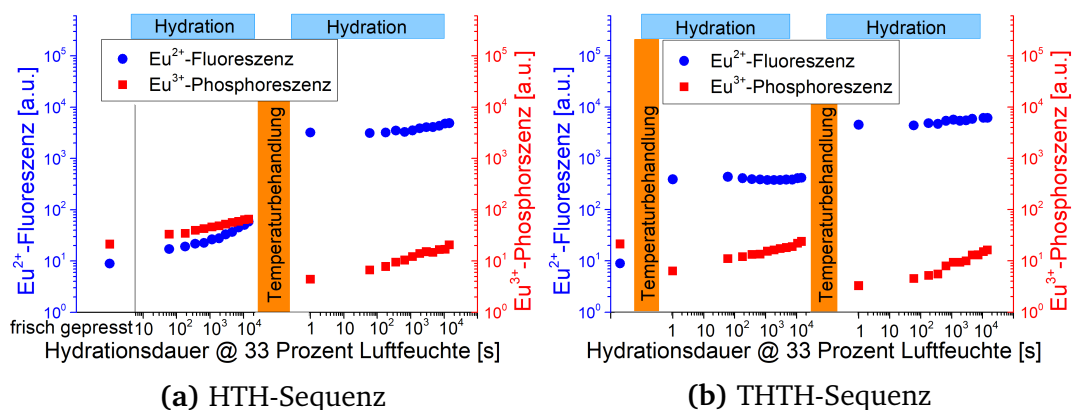


Abbildung 6.3: Änderungen der Intensität der Eu^{2+} -Fluoreszenz und der Eu^{3+} -Phosphoreszenz mit zunehmender Hydrationsdauer mit 33 Prozent Luftfeuchte für (a) die HTH- und (b) die THTH-Sequenz. Die Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre statt.

Abbildung 6.3 zeigt die Entwicklung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz bei einer Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte während den Behandlungsschritten einer HTH-bzw. THTH-Sequenz. Es zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten wie bei der Hydratation und Temperaturbehandlung bei 75 Prozent Luftfeuchte. Wie schon bei der Entfärbung der Bildplatte

beobachtet, finden die Veränderungen bei 33 Prozent Luftfeuchte stark verlangsamt statt. Die Entwicklung während der gesamten Hydrationsdauer von knapp 15.000 s bei 33 Prozent Luftfeuchte entspricht der Entwicklung bei 75 Prozent Luftfeuchte vor dem Sättigungsbereich, der nach etwa 1000 s Hydrationsdauer zu beobachten ist.

Diskussion der Ergebnisse

Beginnen wir mit der Tatsache, dass bereits eine frisch gepresste Probe eine sehr geringe Fluoreszenz und eine geringe Phosphoreszenz zeigt. Dies deutet darauf hin, dass schon während der Herstellung der Bildplatten, z.B. durch den Pressvorgang oder der Trocknung des Pulvers, einzelne Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Ionen in das CsBr eingebaut wurden. Während der ersten Hydratation einer HTH-Sequenz ist dann eine Zunahme der Fluoreszenz und vor allem der Phosphoreszenz zu beobachten (siehe Abbildung 6.2 (a)). Dies lässt sich damit erklären, dass die an den Korngrenzen angereicherten CsEuBr_3 - und $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Phasen sowie ein Teil der CsBr-Körner im eindringenden Oberflächenwasser angelöst werden und die gelösten Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Ionen dann sehr wahrscheinlich durch die Rekristallisation in die wachsenden CsBr-Partikel eingebaut werden. Diese Vermutung wird durch die Sättigung der Europiumzunahme nach vollständiger Rekristallisation bei ungefähr 1000 s Hydrationsdauer bekräftigt. Die Zunahme der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz kann durch anfängliches Quenchen der Europiumemission durch eine zu hohe Europiumkonzentration an den Korngrenzen vor der Rekristallisation erklärt werden. Für den Ladungsausgleich des einfach bzw. zweifach positiven Eu^{2+} bzw. Eu^{3+} auf einem Cäsium-Platz dienen ein bzw. zwei Cäsiumleerstellen. Die erste Hydratation verursacht ebenso durch das Anlösen der Korngrenzenphasen die Entfärbung der Pellets. Die immer noch sehr starke Gelbfärbung einer mit der HT-Sequenz behandelten Bildplatte deutet an, dass während der durch die Hydratation verursachten Rekristallisation

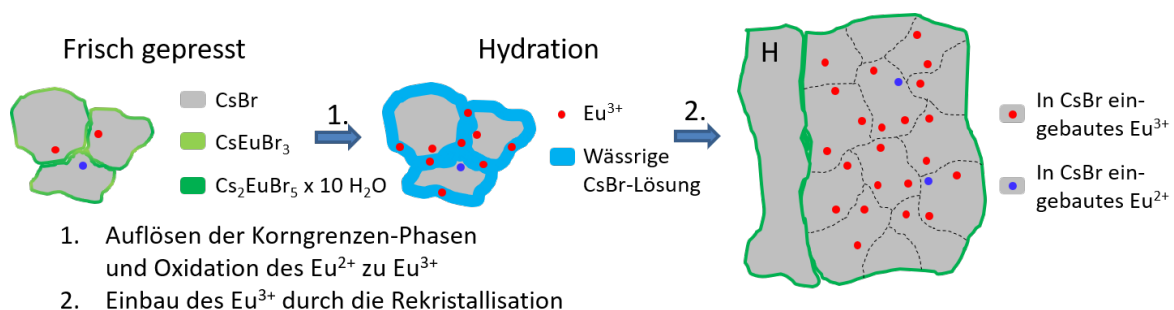
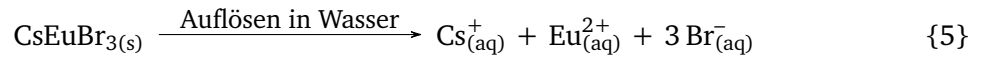
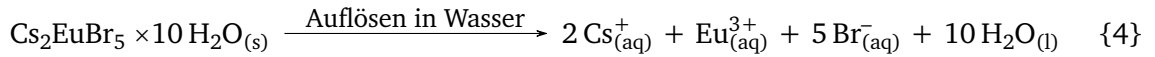


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Rekristallisation und des Europiumeinbaus während der Hydrierung einer frisch gepressten Probe bei 75 Prozent Luftfeuchte.

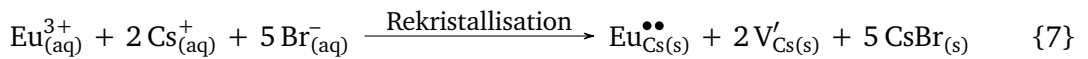
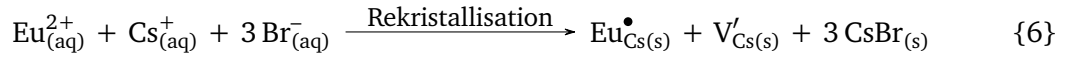
nicht alles Europium in das CsBr eingebaut wird und sich durch die Temperaturbehandlung wieder CsEuBr₃ an den Korngrenzen bildet. Da Eu²⁺ die Neigung besitzt zu Eu³⁺ zu oxidieren [65] und nach der Hydratation keine gelbliche Einfärbung mehr vorhanden ist, wird davon ausgegangen, dass nach der Hydratation das Europium an den Korngrenzen vollständig als Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O-Phase vorliegt. Abbildung 6.4 stellt den oben beschriebenen Einbau des Europiums während der Rekristallisation bei der Hydratation einer frisch gepressten Bildplatte schematisch dar.

Entsprechende chemische Reaktionen werden mit der Kröger-Vink-Notation dargestellt und könnten wie folgt verlaufen:

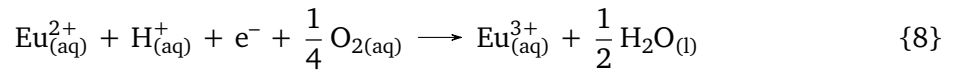
Auflösen der Korngrenzenphasen im Oberflächenwasser:



Einbau des Eu²⁺ und Eu³⁺ in das CsBr während der Rekristallisation:

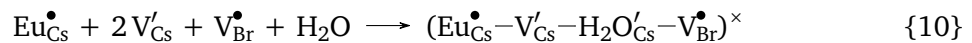
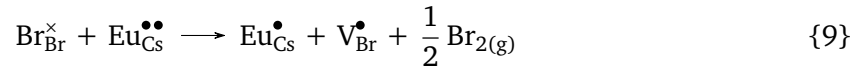


Oxidation von Eu²⁺ zu Eu³⁺ bei länger andauernder Hydratation:



Die nach der folgenden Temperaturbehandlung beobachtete Abnahme der Phosphoreszenz und die Zunahme der Fluoreszenz belegt auf eindeutige Weise eine Umwandlung des Eu³⁺ in Eu²⁺. Dabei könnte die CsBr-Umgebung die Umwandlung von Eu³⁺ in Eu²⁺ durch die Eigenschaften des Kristallgitters begünstigen. Die Temperaturbehandlung ermöglicht die Entstehung von Brom-Vakanzen und die überschüssigen Brom-Ionen vereinen sich zu flüch-

tigem Br₂ (siehe Reaktionsformel 3). Dieser Vorgang wird durch die hohe Anzahl an Cäsium-leerstellen begünstigt. Die zurückgebliebenen Elektronen reduzieren das Eu³⁺ zu Eu²⁺. Dies ermöglicht die Bildung der PSL-aktiven Zentren in der CsBr-Matrix mit der von Loncke et al. und Vrielink et al. [42, 45] festgestellten Zusammensetzung:



Dieser Vorgang und das Aufbrechen der großen Strukturen in kleinere CsBr-Partikel (vgl. Abbildung 5.6 (f) und (g)) ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

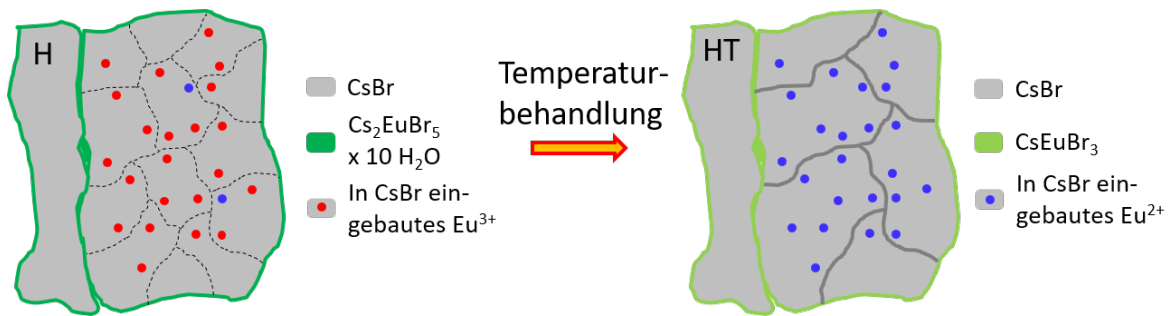
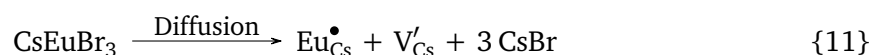


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Rekristallisierung und der Reduzierung des Europiums durch eine Temperaturbehandlung einer bei 75 Prozent Luftfeuchte hydratisierten Probe. Das Eu³⁺ wird zu Eu²⁺ reduziert und die großen Strukturen brechen in kleinere Bereiche auf.

Die abschließende Hydratation und die damit einhergehende Rekristallisation baut weitere Eu²⁺- und Eu³⁺-Ionen aus dem Bereich der Korngrenzen in das CsBr ein und steigert so leicht die gemessene Emission der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz.

Die anfängliche Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz zeigt eine starke Zunahme der Fluoreszenz und eine Abnahme der Phosphoreszenz (siehe Abbildung 6.2 (b)). Dies deutet darauf hin, dass an den Korngrenzen einer frisch gepressten Probe ein Gemisch der CsEuBr₃- und der Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O-Phase vorliegt. Die Temperaturbehandlung wandelt Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O in CsEuBr₃ um (siehe Reaktionsgleichung 3) und ermöglicht eine Diffusion der Eu²⁺-Ionen in die CsBr-Körner:



Dieser Vorgang ist in Abbildung 6.6 schematisch dargestellt. Die anschließende Hydratation

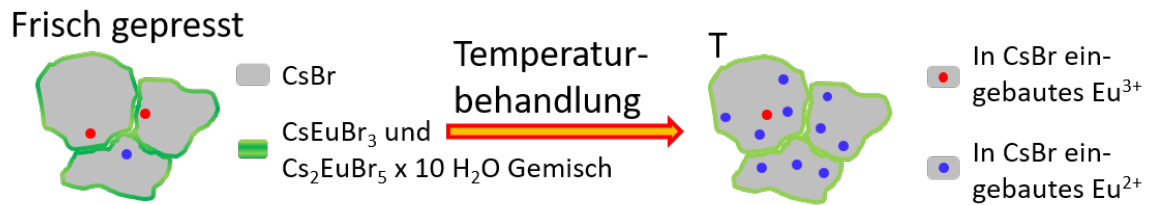


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der Reduzierung und des Einbaus des Europiums durch eine Temperaturbehandlung bei 220 °C einer frisch gepressten Probe an Luft bzw. Stickstoff.

baut, wenn auch in geringerem Maße, durch die stattfindende Rekristallisation weitere Eu²⁺- und Eu³⁺-Ionen in das CsBr ein. Die auch hier beobachtete Sättigung deutet auf eine Beendigung der Rekristallisation hin. Dies könnte auf eine vollständige Kristallisierung der durch das Pressen erzeugten 'Partikelcluster' hindeuten. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 6.7 dargestellt. Die zweite Temperaturbehandlung führt erneut zu einer Abnahme der

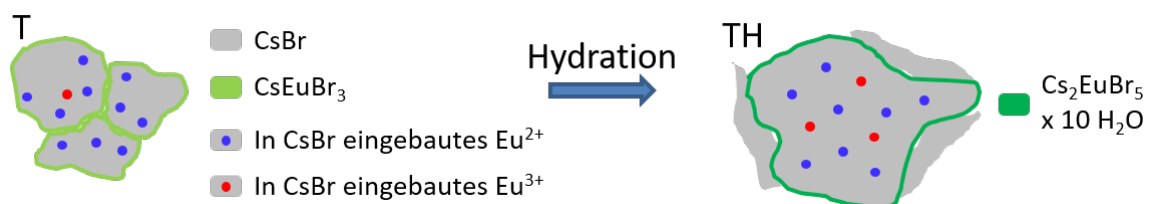


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Rekristallisierung und des Einbaus des Europiums während der Hydrierung einer bereits getemperten Probe.

Phosphoreszenz durch die Reduktion des Eu³⁺ zu Eu²⁺. Der geringe Einfluss auf die Fluoreszenz kann durch Bildung einer inaktiven Phase oder durch Konzentrationsquenching an den Korngrenzen hervorgerufen werden. Die kaum stattfindende Rekristallisation verhindert den Einbau der neu entstandenen Eu²⁺-Ionen in das CsBr. Die abschließende Hydratation hat entsprechend der sehr geringen Rekristallisation nur einen sehr geringen Einfluss auf den Einbau des Europiums und somit auf die Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Wird die Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte durchgeführt, zeigt sich für die Fluoreszenz wiederum ein starker Anstieg durch die Temperaturbehandlungen. Während den Hydratationen ist eine gute Abhängigkeit der Fluoreszenz von dem Grad der Rekristallisation zu beobachten. Bei der HTH-Sequenz findet während der ersten Hydratation eine Rekristallisation der 'Partikelcluster' zu ganzen Körnern statt, während bei der zweiten Hydratation nur eine geringe Rekristallisation stattfindet. Die THTH Behandlungsabfolge unterdrückt die Rekristallisation während der ersten Hydratation und zeigt auch während der zweiten nur eine geringe Re-

kristallisation. Die Phosphoreszenz zeigt eine Abnahme durch die Umwandlung von Eu^{3+} zu Eu^{2+} durch die Temperaturbehandlungen und eine Zunahme während der Hydratation. Die aufgrund der fehlenden Rekristallisation nicht erwartete Zunahme während der Hydratation der getemperten Probe könnte durch eine bei dieser Probe doch stattgefundenene Rekristallisation der 'Partikelcluster' erklärt werden. Der Einbau von Eu^{2+} zeigt jedoch im Vergleich zum Eu^{3+} eine leichte Anfangsverzögerung, eine Beobachtung, die auch während der anderen Hydratationen zu sehen ist. Dies führt bei kaum vorhandener Rekristallisation der bei 33% RF hydratisierten TH Probe zu keiner Steigung der Fluoreszenz, während die Phosphoreszenz bereits zunimmt. Der Einbau des Eu^{3+} scheint daher leichter zu sein als der von Eu^{2+} .

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Die durch die Hydratation verursachte Rekristallisation baut das an den Korngrenzen angereicherte Europium in das CsBr ein.
- Die Temperaturbehandlung reduziert das eingebaute Eu^{3+} zu Eu^{2+} .

6.2 Photostimulierbare Lumineszenz (PSL) der Bildplatten

6.2.1 PSL-Ausbeute

Abbildung 6.8 zeigt Änderungen der PSL-Ausbeuten für die HTH- und THTH-Sequenzen mit zunehmender Hydrationsdauer bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 Prozent. Die Temperaturbehandlungen bei 220 °C fanden dabei an Luft, d.h. unter Sauerstoffeinfluss (durch Kreise dargestellt), bzw. in der Glovebox in Stickstoff (durch Vierecke dargestellt) statt.

Wird zunächst die HTH Behandlungsabfolge in doppelt logarithmischer Darstellung betrachtet (blaue Symbole in Abbildung 6.8 (b)), fällt auf, dass der Verlauf der PSL-Ausbeute während der ersten Hydratation, sowohl für die an Luft getemperte (Kreise) als auch für die in Stickstoffatmosphäre getemperte Probe (Vierecke), in zwei Bereiche eingeteilt werden kann. Im ersten Bereich H_I nimmt die PSL-Ausbeute ab, bis sie zwischen ca. 1000 s und 2000 s ein Minimum erreicht und anschließend im zweiten Bereich H_{II} mit fortschreitender Hydratation minimal zunimmt. Die Hydrationsdauer, bei der dieser 'Knick' im Verlauf der PSL-Ausbeute auftritt, deckt sich mit der Zeit, die die Bildplatte benötigt, um von der Pellet-Oberfläche ausgehend vollständig zu rekristallisieren (siehe Abbildung 5.6 (c)). Der Verlauf der PSL-Ausbeute im Bereich H_I entspricht der doppelt logarithmischen Auftragung eines exponentiellen Abfalls. Die PSL-Ausbeute nimmt also exponentiell mit der Hydrationsdauer ab. Bei

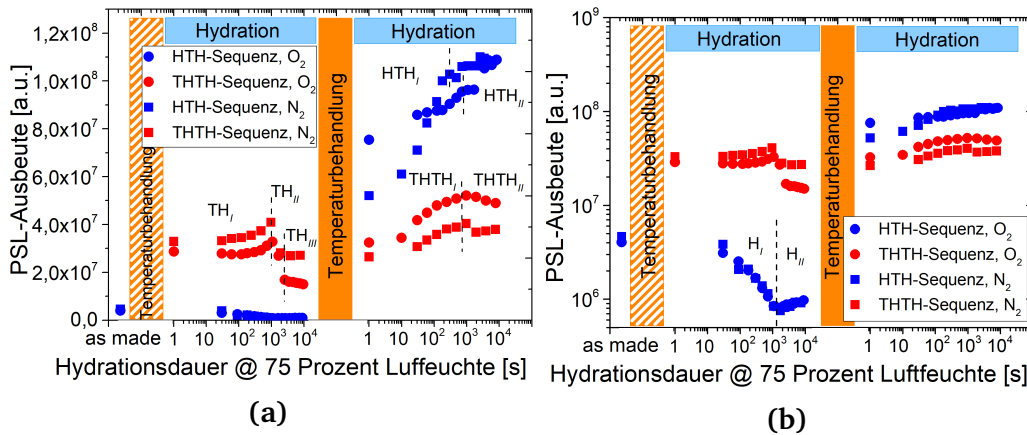


Abbildung 6.8: Verlauf der PSL-Ausbeute für mit der HTH- (blaue Symbole) und THTH-Sequenz (rote Symbole) behandelten Bildplatten mit einer Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte und einer Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Luft (Kreise) bzw. Stickstoffatmosphäre (Vierecke): (a) halb logarithmische und (b) doppelt logarithmische Auftragung.

einem Fit mit zwei Zeitkonstanten betragen diese ungefähr 20 s und 330 s. Die in doppelt logarithmischer Auftragung lineare Änderung der PSL-Ausbeute im Bereich H_{II} entspricht einem Potenzgesetz, d.h. in linearer Auftragung hat die Zunahme der PSL-Ausbeute die Form einer Wurzelfunktion: zu Beginn einen starken Anstieg, der mit zunehmender Hydrationsdauer abnimmt. Die Temperaturbehandlung der HTH-Sequenz führt zu einer starken Zunahme der PSL-Ausbeute um fast zwei Größenordnungen: oder genauer um den Faktor 57 für unter Stickstoffatmosphäre und um den Faktor 78 für in Luft getemperte Proben. Die abschließende Hydratation in der HTH-Sequenz verursacht zunächst wiederum eine Zunahme der PSL nach dem Potenzgesetz im Bereich HTH_I (siehe blaue Symbole in der halb logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.8 (a)), bis sie im Bereich HTH_{II} bei der in Stickstoff getemperten Probe nach ca 200 s und bei der an Luft getemperten nach ca. 1000 s bis 2000 s in Sättigung geht.

Bei der THTH-Sequenz (rote Symbole in Abbildungen 6.8 (a) und (b)), fällt auf, dass die erste Temperaturbehandlung, sowohl für die an Luft getemperte (Kreise) als auch für die in Stickstoffatmosphäre getemperte Probe (Vierecke), bereits einen Anstieg der PSL um gut eine Größenordnung bewirkt. Die anschließende, erste Hydratation hat ebenso wie bei der HTH-Sequenz einen nicht-linearen Einfluss auf die PSL-Ausbeute und führt nach einer anfänglichen leichten Zunahme bis etwa 1000 s zu einer insgesamt leichten Abnahme. Der Verlauf der PSL-Ausbeute lässt sich dabei in drei Bereiche einteilen: Eine Zunahme der PSL-Ausbeute im Bereich TH_I bis circa 1000 s Hydrationsdauer. Eine starke Abnahme

der PSL-Ausbeute im Bereich TH_{II} bis zu einer Hydrationsdauer von circa 2000 s, gefolgt von einer konstanten bzw. leicht abnehmenden PSL-Ausbeute bis zum Ende der Messdauer im Bereich TH_{III} . Die folgende Temperaturbehandlung hat bei der in Stickstoff getemperten Probe (Vierecke) so gut wie keinen Einfluss auf die PSL-Ausbeute, während sie bei der mit Sauerstoff getemperten Probe eine Verbesserung der PSL-Ausbeute um einen Faktor 2 bewirkt. Die anschließende Hydratation zeigt jeweils einen ähnlichen Effekt für die PSL-Ausbeute. Der Verlauf der PSL-Ausbeute lässt sich wieder in zwei Bereiche einteilen. Im Bereich TH_{THI} nimmt sie bis zu einer Hydrationsdauer von ca. 1000 s zu und wird anschließend im Bereich TH_{THII} wieder geringer oder bleibt konstant.

Um einen besseren Eindruck des Verlaufs der PSL-Ausbeute während der zweiten Hydratation der HTH-Sequenz bzw. der ersten Hydratation der THTH-Sequenz zu erhalten, wird jeweils die PSL-Ausbeute einer in Luft und einer in Stickstoff getemperten Probe in linearer Auftragung dargestellt (siehe Abbildung 6.9 (a) bzw. Abbildung 6.9 (b)). Zunächst wird die HTH-Sequenz betrachtet. Hierzu wurde die PSL-Ausbeute auf den Anfangswert normiert. Findet die Temperaturbehandlung unter Stickstoffatmosphäre statt (Vierecke), erhöht sich die PSL-Ausbeute um einen Faktor von knapp zwei in den ersten 200 s und bleibt danach relativ konstant. Findet sie hingegen unter Luft- und somit Sauerstoffeinfluss statt (Kreise), erhöht sich die PSL in den ersten 2000 s nur um einen Faktor von 1,3 bis 1,4 und geht dann in Sättigung.

Wird nun der Verlauf der PSL-Ausbeute während erste Hydratation der THTH-Sequenz in linearer Darstellung betrachtet (Abbildung 6.9 (b)), ist ein deutlicher Unterschied im Verlauf der ersten 200 s für an Luft (Kreise) bzw. unter Stickstoffatmosphäre getemperte Bildplatten (Vierecke) zu erkennen. Wird die Bildplatte an Luft getempert, so erfolgt erst eine geringe, exponentielle Abnahme der PSL mit einer Zeitkonstante von ca. 21 s (Bereich TH_{Ia}), bevor sie wieder leicht ansteigt (Bereich TH_{Ib}) und nach einer erneuten, diesmal stärkeren Abnahme (Bereich TH_{II}), im dritten Bereich (TH_{III}) mit fortschreitender Hydratation leicht abnimmt bzw. konstant bleibt. Bei der unter Stickstoffatmosphäre getemperten Probe fehlt die Abnahme der PSL-Ausbeute am Anfang der Hydratation im Bereich TH_{Ia} . Der Verlauf startet und ähnelt dem Verlauf der mit Sauerstoff getemperten Probe ab Bereich TH_{Ib} . Dieser Befund ist ein Hinweis auf die Bildung PSL-aktiver Zentren an den Korngrenzen durch eine Temperaturbehandlung an Luft, die durch das an den Korngrenzen eindiffundierende Wasser der folgenden Hydrierung wieder PSL-inaktiv werden. Eine ausführlichere Diskussion zur Herkunft dieser PSL-aktiven Zentren erfolgt im Kapitel 6.2.2, in dem die PSL-Spektren der einzelnen Behandlungsschritte betrachtet werden.

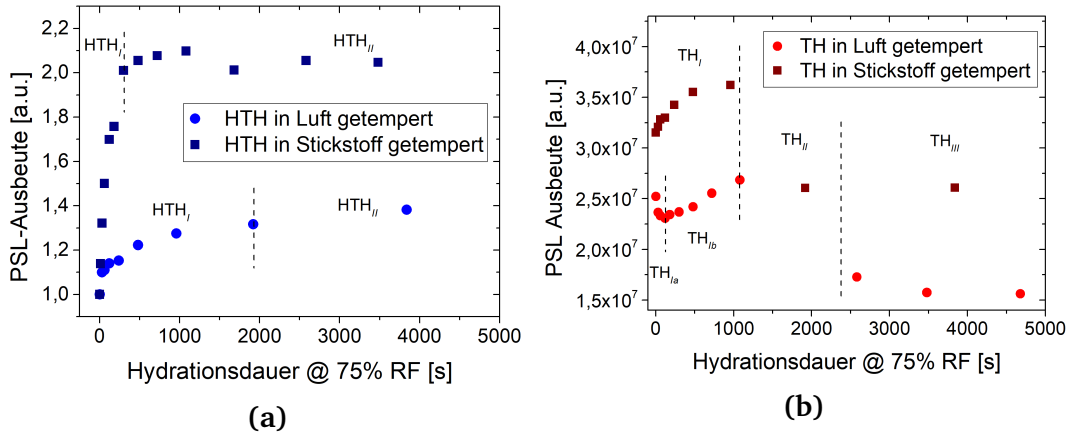


Abbildung 6.9: PSL-Ausbeute während der Hydratation nach der ersten Temperaturbehandlung unter Stickstoffatmosphäre bzw. an Luft für Bildplatten der (a) HTH- und (b) THTH-Sequenz. Die Werte der HTH-Sequenz wurden auf den Anfangswert normiert.

Wird die Hydratation bei einer Luftfeuchte von 33 Prozent durchgeführt, zeigt sich der in Abbildung 6.10 dargestellte Verlauf für die PSL-Ausbeuten. Es zeigt sich für die erste Hydratation einer frisch gepressten Probe ein ähnlicher Verlauf wie bei einer Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte. Die PSL-Ausbeute nimmt mit einem exponentiellen Abfall bis zu einer bestimmten Hydrationsdauer ab (Bereich H_I) und bleibt danach nahezu konstant (Bereich H_{II}). Dies

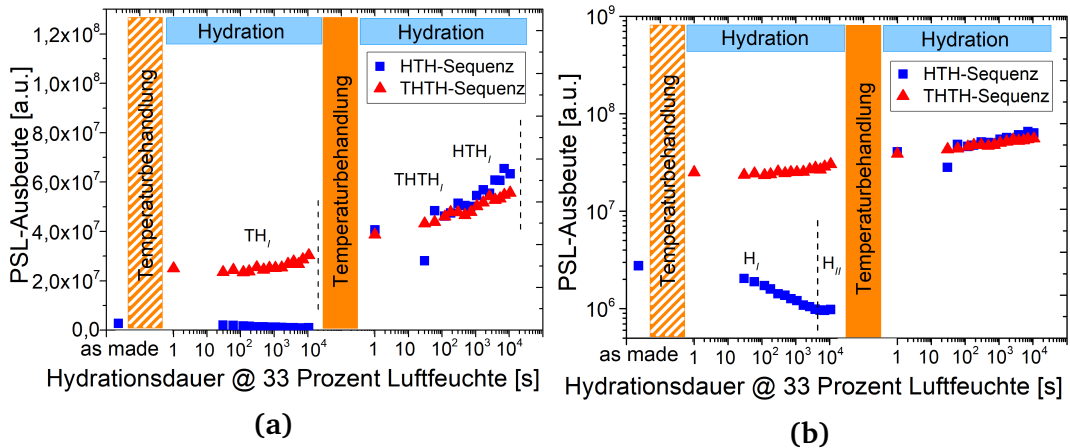


Abbildung 6.10: Verlauf der PSL-Ausbeute für mit der HTH- (blaue Symbole) und THTH-Sequenz (rote Symbole) behandelten Bildplatten mit einer Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte und einer Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre: (a) halb logarithmische und (b) doppelt logarithmische Auftragung.

ist bei etwa 7000 s - 10000 s Hydratation der Fall. Die anschließende Temperaturbehandlung führt zu einer Steigerung der PSL-Ausbeute um den Faktor 41 und die folgende Hydratation führt zu einer weiteren Verbesserung der PSL-Ausbeute um einen Faktor von 1,6.

Während bei einer Hydratation mit 75 Prozent Luftfeuchte die finale PSL-Ausbeute bei der HTH-Sequenz deutlich höher lag als bei der THTH-Sequenz, liegen die PSL-Ausbeuten für die HTH- und THTH-Sequenzen bei 33 Prozent Luftfeuchte in der gleichen Größenordnung. Die erste Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz erhöht die PSL-Ausbeute um ungefähr eine Größenordnung. Die folgenden Behandlungsschritte der Hydratation, Temperaturbehandlung und abschließender Hydratation zeigen mit einer Verbesserung der PSL-Ausbeute um den Faktor 2,5 einen geringeren Einfluss. Die PSL-Ausbeute zeigt in den Abschnitten HTH, TH und THTH jeweils eine in doppelt logarithmischer Auftragung lineare Abhängigkeit von der Hydrationsdauer.

Diskussion der Ergebnisse: Die PSL-Ausbeute wird im wesentlichen durch die Anzahl der PSL-aktiven Zentren bestimmt und zusätzlich durch die Morphologie beeinflusst. Die Relation dieser beiden Einflussfaktoren zueinander lässt sich durch ein Vergleich der PSL-Ausbeute mit der räumlichen Auflösung bestimmen. Würde die PSL-Ausbeute nach dem Modell in Kapitel 2.4 nur von der Korngröße und somit von den Streueigenschaften der Bildplatte abhängen, müsste sich ein der räumlichen Auflösung entgegengesetztes Verhalten zeigen. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. In Tabelle 6.1 sind die Einflüsse der Behandlungsschritte auf die räumliche Auflösung und auf die PSL-Ausbeute im Vergleich dargestellt. Der Verlauf

Tabelle 6.1: Vergleich der Veränderung der räumlichen Auflösung und der PSL-Ausbeute über die Behandlungsschritte. Die Pfeile stellen den allgemeinen Verlauf der PSL-Ausbeute bzw. der räumlichen Auflösung während den Hydrationen der entsprechenden Sequenzen dar. Nach dem in Kapitel 2.4 vorgestellten Modell müssten sie ein entgegengesetztes Verhalten zeigen.

	H	T	H	T	H	T	H
Auflösung [lp/mm] ¹	↗	↓	→	×	↘	×	→
PSL-Ausbeute [a.u.] ¹	↘ →	↑↑	↗ →	↑↑	↗	↑ (O ₂); × (N ₂)	↗ ↘
Auflösung [lp/mm] ²	↗	↓	→	×	→	↓	→
PSL-Ausbeute [a.u.] ²	↘ →	↑↑	↗	↑↑	→ ↗	↑ (O ₂)	↗

¹ Hydratation bei 75 % Luftfeuchte; ² Hydratation bei 33 % Luftfeuchte;

der PSL-Ausbeute zeigt eine kompliziertere Abhängigkeit von der Hydratation als die räumliche Auflösung. Weiterhin liegt die Zunahme der PSL nicht in der gleichen Größenordnung wie die Abnahme der räumlichen Auflösung durch die Temperaturbehandlungen, sondern ist um

ein vielfaches größer. Dies liegt daran, dass die Konzentration des zur Bildung PSL-aktiver Zentren benötigten Eu^{2+} sehr stark von den Behandlungsschritten beeinflusst wird.

Bei der Diskussion der Ergebnisse im Rahmen des im Kapitel 2.4 vorgestellten Modells muss berücksichtigt werden, dass das Anregungslicht in der Ulbricht-Kugel, im Gegensatz zu dem Anregungslaser eines Scanners, homogen auf die gesamte Probe trifft. Somit muss die Streuung in lateraler Richtung nicht mehr berücksichtigt werden, sondern bei der verwendeten zylinderförmigen Probe nur noch die Streuung in Richtung des einfallenden Lichts in die Tiefe der Bildplatte. Die PSL-Ausbeute sollte nach diesem Modell proportional zur Korngröße sein, da größere Körner eine größere Eindringtiefe des Stimulationslichtes zulassen und somit mehr Material angeregt werden kann. Besitzt das Anregungslicht jedoch eine ausreichend hohe Intensität, wird auch bei sehr starker Streuung innerhalb der Probe, sei es durch eine kleine Partikelgröße des Pulvers oder durch die Eintrübung des Pellets während der Hydratation, diese komplett durchleuchtet und ausgelesen. Somit wird das gesamte Material angeregt und die Korngröße sollte nur noch einen Einfluss auf die Auslesegeschwindigkeit der PSL und keinen Einfluss auf die gemessene PSL-Ausbeute haben, da diese ja über die gesamte Auslesedauer integriert wird. Die zu erwartende Zunahme der Auslesegeschwindigkeit, bzw. Abnahme der Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls durch die Kornvergrößerung ist, wie in Tabelle 6.2 zu sehen, während der Hydrationen zu beobachten. Tabelle 6.2 listet die aus dem Verlauf der PSL-Ausbeute gewonnenen Zeitkonstanten für an Luft getemperte und bei 75 Prozent Luftfeuchte hydratisierte Proben für die HTH- und THTH-Sequenz auf. Ob die Probe im Muffelofen oder in der Glovebox getempert und bei 75 Prozent Luftfeuchte oder bei 33 Prozent Luftfeuchte hydratisiert wurde, hat dabei keinen eindeutigen Einfluss auf die Zeitkonstanten.

Tabelle 6.2: Änderungen der Zeitkonstanten t_1 und t_2 des Abfalls der PLS-Intensitäten der HTH- und THTH-Sequenzen in der Ulbricht-Kugel.

	t_1 [s]	t_2 [s]	Adj. R^2		t_1 [s]	t_2 [s]	Adj. R^2
frisch gepresst	4,6	13,6	0,99782	T	3,6	11,2	0,99995
H	2,7	8,5	0,99987	TH	2,5	9,2	0,99995
HT	5,1	11,1	0,99999	THT	5,0	12,1	0,99999
HTH	5,0	10,6	0,99999	THTH	4,7	12,5	0,99999

Der Einfluss der Behandlungsschritte der HTH- bzw. THTH-Sequenzen auf die Bildplatten zeigt sich also einmal in der PSL-Ausbeute, die durch die Bildung und den Einbau PSL-aktiver Zentren in die CsBr-Matrix (Aktivierung) bestimmt wird, und einmal in der räumlichen Auflösung, die stark durch die Morphologie beeinflusst wird. Die strukturellen Veränderungen und deren Auswirkung auf die Höhe der PSL-Ausbeute (siehe Kapitel 2.4) werden durch den Einfluss der Prozessschritte auf die Anzahl der PSL-aktiven Zentren überlagert.

Findet die Hydratation während der Behandlungsabfolgen in 33 Prozent Luftfeuchte statt, ist die Entwicklung der PSL-Ausbeute einer frisch gepressten Probe während der ersten Hydratation bei der HTH-Sequenz um den Faktor 7 - 10 gegenüber einer bei 75 Prozent Luftfeuchte behandelten Probe verlangsamt (siehe Dauer der PSL-Abnahme im Bereich H_I in den Abbildungen 6.8 (b) und 6.10 (b): circa 1000 s zu 7000 s bis 10.000 s). Auch die Verläufe der PSL-Ausbeuten bei den anderen Hydratationsschritten deuten auf eine Verlangsamung der Entwicklung gegenüber der bei 75 Prozent Luftfeuchte stattgefundenen Hydratation hin. So zeigt z.B. die PSL-Ausbeute während der ersten Hydratation der THTH-Sequenz bei 33 Prozent Luftfeuchte für die gemessenen 10.000 s einen dem Bereich TH_I bei 75 Prozent Luftfeuchte ähnlichen Verlauf (siehe erste Hydratation der THTH-Sequenz in den Abbildungen 6.8 und 6.10). Ebenso entspricht der Verlauf der PSL-Ausbeute bei der zweiten Hydratation in beiden Sequenzen den Bereichen HTH_I bzw. $THTH_I$ bei 75 Prozent Luftfeuchte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Die PSL-Ausbeute korreliert sehr stark mit der gemessenen Fluoreszenz und somit mit der im Verlauf der Rekristallisation in die CsBr-Matrix eingebauten Eu^{2+} -Konzentration. Der Einfluss der sich durch die Behandlungsschritte ändernden Streueigenschaften wird durch die Bildung der PSL-aktiven Zentren überlagert.
- Wie aus Abbildung 6.9 ersichtlich, hat die Anwesenheit von Sauerstoff sowohl während einer Temperaturbehandlung als auch während der folgenden Hydratation einen Effekt auf den Verlauf der PSL-Ausbeute und somit auf die PSL-aktiven Zentren.

Um weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen PSL-Ausbeute, dem eventuellen Einbau von Wasser- und Sauerstoffmolekülen in das Material während der Prozessschritte, deren gegenseitige Beeinflussung und ihre Wirkungsweise auf den PSL Mechanismus zu erhalten, sind die optischen Eigenschaften der Bildplatten mit den im Kapitel 3.2 vorgestellten Methoden genauer untersucht worden.

6.2.2 PSL-Spektren

Die Lage der Emissionspektren der PSL wird durch die elektronische Umgebung des Europium-Ions im PSL-aktiven Zentrum beeinflusst und das Anregungsspektrum kann uns Auskunft über die elektronische Struktur der zur PSL beitragenden F-Zentren geben.

Abbildung 6.11 zeigt normierte PSL-Emissionspektren unterschiedlich behandelter Bildplatten. Die Hydratation fand jeweils bei 75 Prozent Luftfeuchte und die Temperaturbehandlung, soweit nicht anders angegeben, bei 220°C in Luft bzw. Stickstoffatmosphäre statt. Bei

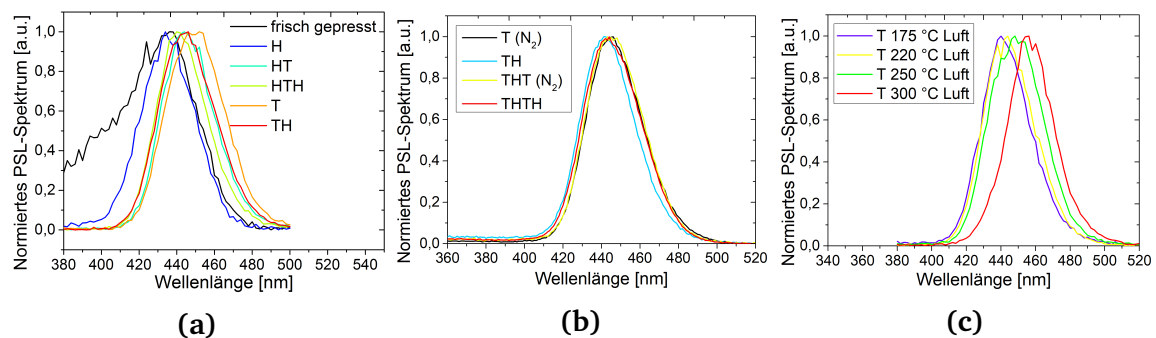


Abbildung 6.11: PSL Spektren von aus Pulver gepressten CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für (a) an Luft getemperte Bildplatten in Abhängigkeit der Behandlungsabfolgen HTH und TH, (b) unter Stickstoffatmosphäre getemperte Bildplatten der Behandlungsabfolge THTH und (c) an Luft getemperte Bildplatten in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

einer unbehandelten und einer hydratisierten Probe liegt das Maximum bei ca. 434 nm (siehe Abbildung 6.11 (a)). Wird die Lage des Emissionsmaximums von an Luft getemperten Bildplatten der HTH- und der THTH-Sequenz betrachtet, ist zu erkennen, dass die Temperaturbehandlung das Maximum zu größeren Wellenlängen verschiebt. Die anschließende Hydratation verschiebt es wieder zu kleineren Wellenlängen. Eine nur getemperte Probe liegt bei 450 nm. Bei einer abwechselnden Behandlung der Bildplatte mit Hydratation und Temperaturbehandlung nähert sich die Lage des Maximums immer weiter einer Wellenlänge von 442 nm an. Wird die Bildplatte jedoch unter Stickstoffatmosphäre getempert (siehe Abbildung 6.11 (b)), so zeigt sich nur ein minimaler Einfluss der Behandlungsschritte auf die Lage der PSL-Emission, die sich bei 442 nm einpendelt. Höhere Temperaturen verursachen eine Verschiebung des PSL-Emissions-Maximums zu größeren Wellenlängen (siehe Abbildung 6.11 (c)). So befindet sich das Maximum der Emission bei einer Tempertemperatur von 175 °C bei 442 nm und bei einer Tempertemperatur von 300 °C bei einer Wellenlänge von 456 nm.

Abbildung 6.12 zeigt das Stimulationsspektrum der PSL für Bildplatten der Behandlungsabfolgen HTH und THTH. Die Temperaturbehandlung fand jeweils unter Stickstoffatmosphäre statt. Es ist keine Verschiebung des Maximums der Anregungswellenlänge für die unterschiedlich präparierten Proben zu erkennen.

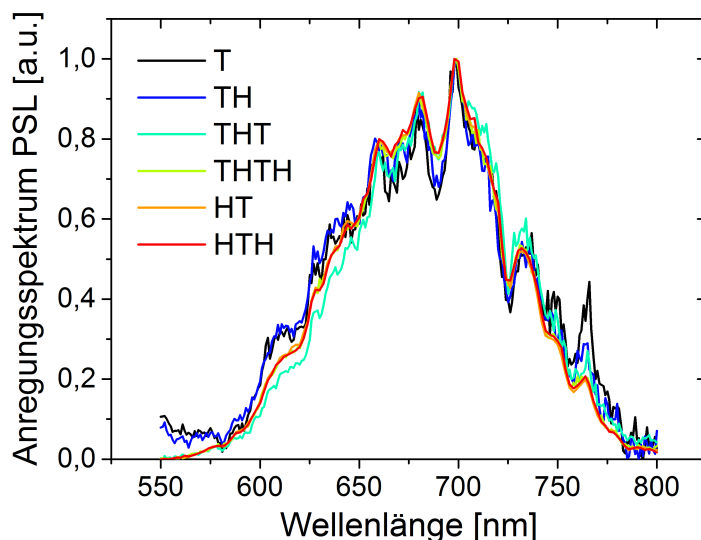


Abbildung 6.12: Stimulationsspektrum der PSL bei 440 nm von aus Pulver gepressten CsBr:Eu²⁺ Bildplatten für die verschiedenen Schritte der Prozessabfolgen HTH und THTH.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ursache für die Verschiebung der Lage der PSL-Emission ist eine Veränderung der Energieniveaus der elektronischen Zustände und ist im Falle der Eu²⁺-Anregung der elektronischen Umgebung des Europiums geschuldet. Eine Verschiebung des Emissionsmaximums der PSL zeigt sich vor allem bei Temperaturbehandlungen mit hoher Temperatur, bei denen Sauerstoff anwesend war (Abbildung 6.11 (c)). Daher ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff während der Temperaturbehandlung mit den PSL-aktiven Zentren wechselwirkt und sich gegebenenfalls in ihrer Nähe anlagert. Das Maximum der PSL-Emission einer frisch gepressten Probe bei 434 nm in Abbildung 6.11 (a) entspricht der Photolumineszenz (PL)-Emission des Eu²⁺-V_{Cs}-Dipols (IDZ) [33, 71] und wird wahrscheinlich durch die während des Herstellungs- und Pressvorgangs in die CsBr-Matrix eingebauten Eu²⁺-Ionen hervorgerufen. Ein Vergleich der linken Schulter mit den bekannten Emissionen des CsBr:Eu-Systems (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 21) bietet mehrere Erklärungsmöglichkeiten. Es könnte die mit einer breiten Emissionsbande bei 379 nm liegende intrinsische PSL des CsBr sein, die durch Sauerstoffdefekte hervorgerufene PSL bei 395 nm oder mit der PL von EuBr₂ zusammenhängen, die

bei 409 nm liegt [50]. Eine Hydratation dieser unbehandelten Probe hat keinen Einfluss auf die maximale Emission bei 434 nm, führt aber zu einem Verschwinden der Schulter. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Sauerstoffdefekte während der Rekristallisation agglomerieren oder sich in der Nähe von Eu^{3+} anlagern und so PSL-inaktiv werden. Ebenso könnte sich die an den Korngrenzen angereicherte gelbe CsEuBr_3 -Phase während der Hydratation in Oberflächenwasser auflösen und so PSL-inaktiv werden. Die Temperaturbehandlung einer bereits hydratisierten Probe an Luft verursacht eine Verschiebung der PSL zu leicht längeren Wellenlängen um die 445 nm. Die klassische, dem PSL-aktiven Europium-Komplex zugeschriebene PSL-Emission liegt jedoch bei 440 nm [33, 41]. Der Einbau einer Hydroxyl-Gruppe in das Material durch Mahlen des Pulvers mit hinzugefügtem Ethanol führt zu einer Verschiebung der Emissionsbande von 440 nm zu 443 nm [71]. Da das in dieser Arbeit verwendete Pulver mit einer Fällungsreaktion in Ethanol hergestellt wurde, erklärt dies die leichte Verschiebung gegenüber der klassischen Emissionsbande. Xiao et al. [72] berichteten ebenfalls über eine Verschiebung der PSL in KCl:Eu^{2+} für eine Temperaturbehandlung mit Sauerstoff im Vergleich zu einer unter Stickstoffatmosphäre. Eine Verschiebung der PSL in KCl:Eu^{2+} zu längeren Wellenlänge wurde auch bei einer Erhöhung der Dotierkonzentration mit der vermehrten Bildung von Agglomeraten in Zusammenhang gebracht [73]. Laut Hesse et al. [55] liegt die Fluoreszenz der reinen CsEuBr_3 -Phase bei 452 nm, ist jedoch nicht photostimulierbar. Eine Photostimulierbarkeit dieser Phase wird jedoch durch den Einbau von Sauerstoff erreicht [16, 33]. Dass die PSL von unter Stickstoff getemperten Proben so gut wie keine Verschiebung zu längeren Wellenlängen aufzeigt und die unter Sauerstoffeinfluss temperierte Probe die höhere PSL-Ausbeute erreicht (siehe Kapitel 6.2.1), ist in Übereinstimmung mit der Theorie, dass die PSL-inaktive CsEuBr_3 -Phase durch eine Temperaturbehandlung mit anwesendem Sauerstoff wechselwirkt und PSL-aktiv wird. Der unterschiedliche Verlauf der PSL-Ausbeute während der ersten Hydratation der THTH-Sequenz nach einer Temperaturbehandlung an Luft bzw. in Stickstoff (siehe Abbildung 6.9 (b)) kann auch mit der Bildung bzw. Nichtbildung einer PSL-aktiven $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ -Phase während der Temperaturbehandlung und der Auflösung dieser während der folgenden Hydratation erklärt werden. Die PSL-Ausbeute sinkt kurzzeitig, bevor der positive Einfluss der Rekristallisation überwiegt. Die Annahme einer schlechteren Löslichkeit dieser PSL-aktiven Phase in Wasser erklärt auch den in Abbildung 6.9 (a) erkennbaren, langsameren Anstieg der PSL während des Prozessabschnitts HTH. Die weniger stark ausgeprägte Rekristallisation nach der anfänglichen Temperaturbehandlung während der ersten Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte bei der THTH-Sequenz (siehe Kapitel 5.3) kann auf eine schlechtere Löslichkeit der gebildeten $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ -Phase im Vergleich zur reinen CsEuBr_3 -

Phase in Wasser hinweisen, die wiederum die Verlangsamung des Rekristallisationsprozesses verursacht.

Da die Behandlungsschritte keinen Einfluss auf das Stimulationsspektrum der PSL haben, ist davon auszugehen, dass sich die elektronische Umgebung der F-Zentren nicht ändert. Das in dieser Arbeit gemessene Stimulationsspektrum ist jedoch zu dem von Kurata et al. [74] und dem von Suriyamurthi et al. [75] berichteten Spektrum zu längeren Wellenlängen hin verschoben, was durch die unterschiedliche Probenherstellung und -präparation verursacht werden kann.

Die für die Pulverherstellung durchgeführten Vorversuche bestätigen die Vermutung, dass die leicht zu höheren Wellenlängen verschobene PSL-Emission durch Anreicherung des Europiums und Bildung europiumreicher Phasen, wie z.B. CsEuBr_3 , hervorgerufen wird. So zeigt Abbildung 6.13 (a) die PSL-Emission einer aus dem stärker gelben Randpulver hergestellten Probe im Vergleich zu einer aus der Mitte des gleichen Pulver-Batches hergestellten Bildplatte (siehe Pulverherstellung Kapitel 3.1). Das Ausgangspulver der in Abbildung 6.13 (b) gezeigten Bildplatten wurde bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet. Niedrigere Temperaturen führen zu größeren CsBr-Partikeln und einer verstärkten Anreicherung von Europium an den Korngrenzen. Dort scheiden sich dann vermehrt die europiumreichen Phasen (CsEuBr_3 und $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) aus, welche bei einer Temperaturbehandlung an Luft $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ bilden. Die hier gezeigten Proben wurden nicht hydratisierten.

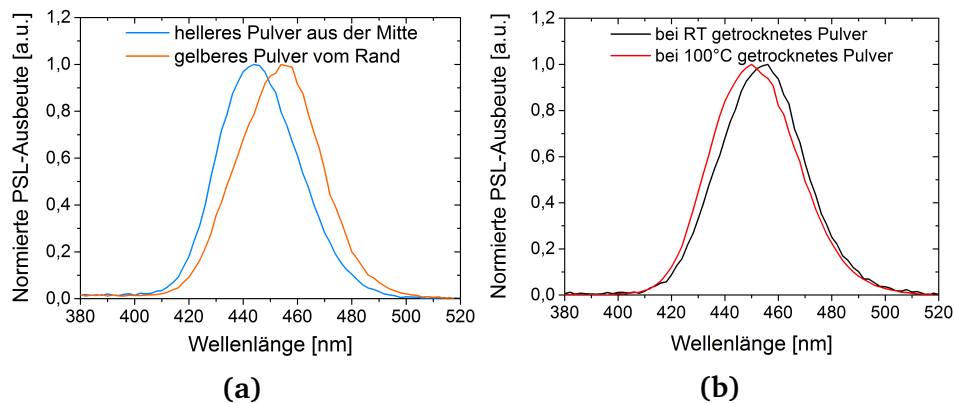
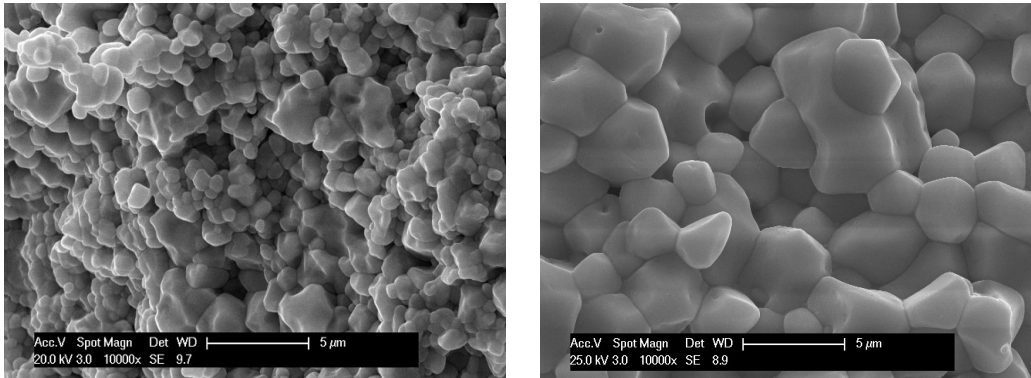


Abbildung 6.13: PSL-Spektren bereits getemperter Bildplatten in Abhängigkeit der Prozessierung des Ausgangspulvers: (a) stark gelbes Pulver und 'normal' gelbes Pulver und (b) der Trocknungstemperatur des Pulvers. Die Temperaturbehandlung fand bei 220 °C an Luft statt.

Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen des Querschnitts unterstützen die These, dass die unter Sauerstoffeinfluss gebildete $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ -Phase schlechter in Wasser löslich ist als die unter Stickstoffatmosphäre gebildete CsEuBr_3 -Phase. Abbildung 6.14 zeigt

Querschnitt-Aufnahmen mittels REM von unter Sauerstoffeinfluss bzw. unter Stickstoffatmosphäre temperierten und für 3600 s in 75 Prozent Luftfeuchte hydratisierten Bildplatten. Die Rekristallisation der unter Sauerstoff temperierten Bildplatte ist weniger stark ausgeprägt. Dass diese Behinderung der Rekristallisation keinen erkennbaren Einfluss auf die Ent-



(a) an Luft getempert

(b) in Stickstoff getempert

Abbildung 6.14: Querschnitt-Aufnahmen mittels REM von aus CsBr:Eu^{2+} -Pulver gepressten und (a) an Luft bzw. (b) in Stickstoffatmosphäre getemperte Bildplatten nach einer Hydratation für 3600 s in 75 Prozent Luftfeuchte.

wicklung der Auflösung hat, kann einerseits an der starken experimentellen Streuung der Auflösungswerte und andererseits an der Messdauer zur Bestimmung der Auflösung liegen. Die Aufnahme eines Tilt-Edge Images dauert ca. 15 min, diese Zeit könnte ausreichend sein, um den Einfluss der langsameren Rekristallisation zu überdecken. Die Verschiebung der PSL-Emission trat nicht bei Proben auf die für 30 min unter Stickstoffatmosphäre und anschließend unter Sauerstoffeinfluss getempert wurden. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich der Sauerstoff während der Umwandlung der $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Phase in die CsEuBr_3 -Phase während der Temperaturbehandlung in diese einbaut und so $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ bildet und nicht, wie man vermuten könnte, Cs_2O bzw. Eu_2O_3 bildet. Cs_2O reagiert dabei heftig mit Wasser und Eu_2O_3 ist praktisch unlöslich in Wasser.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Während der Temperaturbehandlung bildet sich unter Sauerstoff-Einfluss eine PSL-aktive und unter Stickstoffatmosphäre eine PSL-inaktive CsEuBr_3 -Phase. Diese löst sich während der folgenden Hydratation wieder auf (siehe Verlauf der PSL in Abbildung 6.9 (b)).
- Die während der Temperaturbehandlung gebildete Phase behindert oder verlangsamt die durch eine folgende Hydratation verursachte Rekristallisation.

6.3 Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Eigenschaften

Die Lage der Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren gibt Auskunft über die Lage der Elektronenzustände und somit über die elektronische Umgebung der leuchtenden Ionen. Es wurden Spektren von mit der HTH- und der THTH-Sequenz behandelten CsBr:Eu²⁺ Bildplatten aufgenommen und diese sowohl an Luft und als auch in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre getempert. Zusätzlich wurden die Untersuchungen auch an Pellets aus reinem CsBr-Pulver durchgeführt.

6.3.1 Fluoreszenz-Spektren

Fluoreszenz-Emissions-Spektren

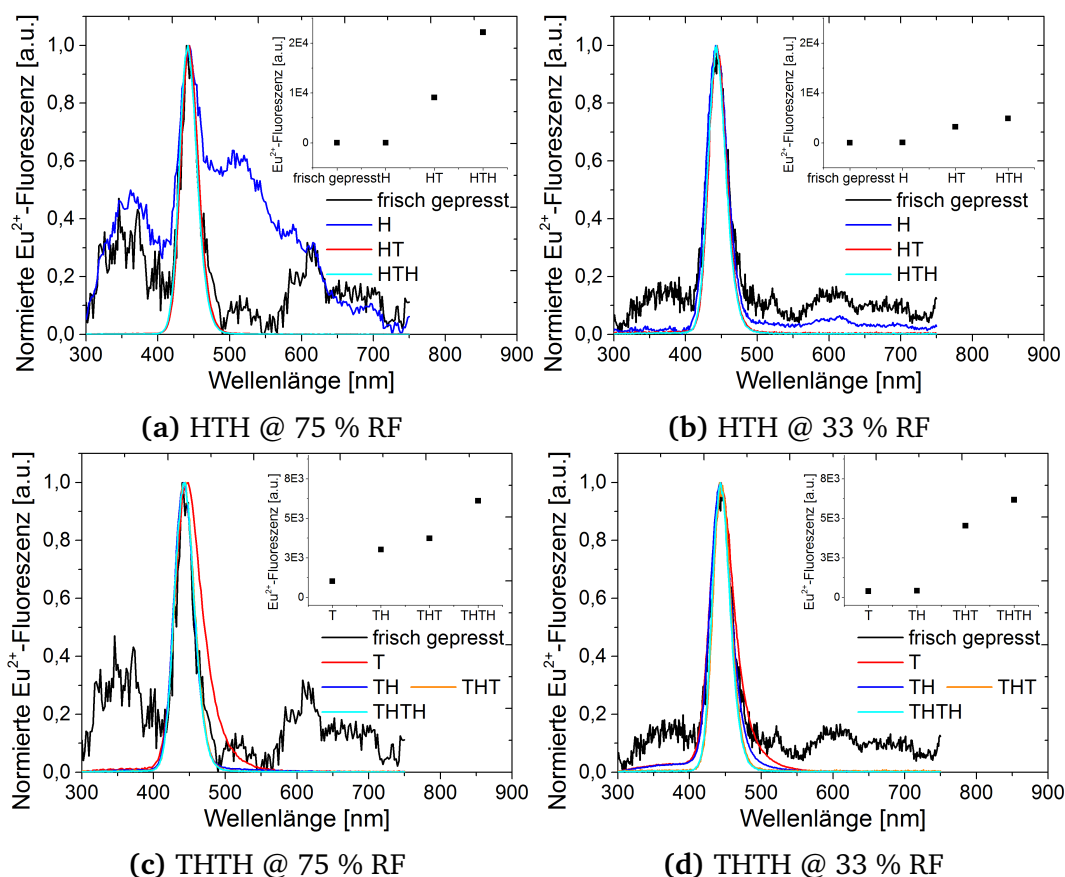


Abbildung 6.15: Normierte Emissionsspektren der Eu²⁺-Fluoreszenz von CsBr:Eu²⁺ Bildplatten für (a,b) HTH- und (c,d) THTH-Sequenzen bei einer Hydratation mit (a,c) 75 Prozent und (b,d) 33 Prozent Luftfeuchte. Die Inlays zeigen die Intensität der Fluoreszenz.

Abbildungen 6.15 (a) und (b) zeigen die normierten Fluoreszenz-Spektren für Bildplatten der HTH-Sequenz und Abbildungen 6.15 (c) und (d) für Bildplatten der THTH-Sequenz. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 254 nm. Alle gezeigten Proben wurden unter Sauerstoffeinfluss im Muffelofen getempert. Die maximalen Intensitäten der Emissionen sind im Inlay der jeweiligen Abbildungen 6.15 (a)-(d) gezeigt. Unter Stickstoff getemperte Proben zeigen das gleiche Verhalten und die gleiche Lage der Emission und werden daher hier nicht dargestellt.

Frisch gepresste Proben zeigen eine sehr geringe Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 442 nm. Eine genaue Bestimmung des Emissionsmaximums ist aufgrund des starken Rauschens schwierig. Der Befund zeigt, dass bereits ein geringer Anteil des Europiums als Eu^{2+} in die CsBr-Matrix gewandert ist. Zusätzlich gibt es noch schwache Emissionen bei ca. 360 nm, 515 nm und um 615 nm, die folgenden Emissionen zugeordnet werden können: der Eu^{3+} -Phosphoreszenz bei 592 nm und bei 615 nm und der CsBr-Matrix, die eine intrinsische Fluoreszenz-Emission bei 379 nm [18, 50] und 360 nm [76] besitzt. Die Emission bei der Wellenlänge 515 nm ist laut Zorenko et al. [53] einer Emission von Agglomeraten der CsEuBr_3 -Phase zuzuordnen, die nach Hackenschmied et al. [33] bei der Synthese der Bildplatten entstehen kann. Die gemessene Hauptemission deckt sich mit der für die in CsBr:Eu^{2+} typischen PSL-Emission bei 442 nm für den Übergang des t_{2g} -Zustandes der $4f^6 5d^1$ Konfiguration in den Grundzustand. Wird die frisch gepresste Probe hydratisiert, verstärkt sich der Peak bei 515 nm. Dies kann dadurch erklärt werden, dass nicht das gesamte Europium während der Rekristallisation in die Körner eingebaut wird und der nicht eingebaute Rest sich an den Korngrenzen anreichert und dort nach der Hydratation CsEuBr_3 -Agglomerate und die Cs_4EuBr_6 -Phase bildet, welche nach Zorenko et al. [53] eine PL-Emission zwischen 490 nm und 500 nm besitzt. Eine Zunahme der Emission der CsEuBr_3 -Phase wird bei einer Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte nicht beobachtet. Dies ist durch die geringere Rekristallisationstendenz und somit eine geringere Anreicherung des Europiums an den neu entstehenden Korngrenzen erklärbar. Nach der Temperaturbehandlung der hydratisierten Probe liegt das Emissionsmaximum bei 444 nm und dominiert das Spektrum so stark, dass die anderen Emissionen nicht mehr zu erkennen sind. Es ist eine leichte Verschiebung der PL-Emission einer getemperten Probe durch die abschließende Hydratation von 444 nm zu 442 nm zu beobachten. Dies gilt sowohl für die an Luft als auch die unter Stickstoffatmosphäre getemperte Probe und ebenso für die zweite Hydratation der THTH-Sequenz. Ursache dafür könnte sein, dass sich während der Temperaturbehandlung CsEuBr_3 ausscheidet, welches laut Hesse et al. [55, 56] eine Emission bei 452 nm hat und durch die Hydratation degradiert bzw. sich auflöst. Auch

eine Temperaturbehandlung einer frisch gepressten Probe erhöht die Fluoreszenz (siehe Inlay Abbildung 6.15 (c) und(d) bzw. Abbildungen 6.2 (b) und 6.3 (b)). Das Maximum der Emissionsbande liegt bei 448 nm und zeigt eine Verbreiterung des Spektrums zu längeren Wellenlängen.

Fluoreszenz-Stimulationsspektren

Abbildung 6.16 zeigt Stimulationsspektren der Emissionswellenlänge von 440 nm für Proben der HTH- und THTH-Sequenzen. Es zeigt sich in allen Fällen ein für das Eu^{2+} charakteristisches Spektrum mit zwei Hauptbanden bei 250 nm und 350 nm. Diese Banden entsprechen den e_g bzw. t_{2g} Zuständen des Eu^{2+} -Ions [77]. Die Feinstruktur ist dabei nur schwach aufgelöst.

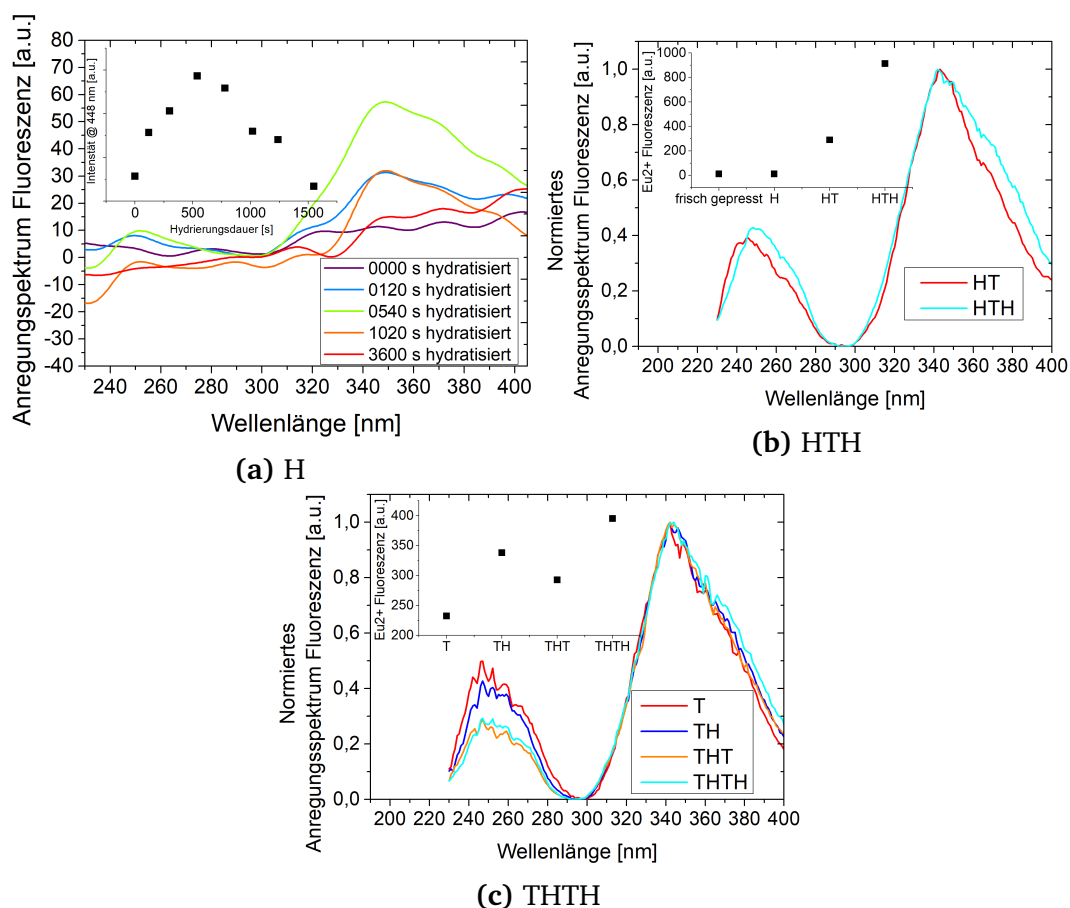


Abbildung 6.16: Normierte Stimulationsspektren der Eu^{2+} -Fluoreszenz von $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ Bildplatten: (a) Zeitliche Entwicklung der 440 nm Emission während der ersten Hydratation einer frisch gepressten Bildplatte und (b) nach der HT- und HTH-Sequenz und (c) nach den einzelnen Prozessschritten der THTH-Sequenz. Die gemessene Emissionswellenlänge beträgt 440 nm. Die Inlays zeigen die Intensitäten der Fluoreszenz.

Die Fluoreszenz einer frisch gepressten Probe ist zu gering, um sie in dieser Messung aufzulösen. Während der ersten Hydratation der HTH-Sequenz nimmt die Fluoreszenz bis zu einer Hydrationsdauer von ca. 600 s zu und danach wieder ab (siehe Abbildung 6.18 (a)). Aufgrund der sehr geringen Intensität und des im Verhältnis dazu hohen Rauschens wurden die Messkurven stark geglättet und lassen so keine Aussage über die genaue Lage der Emissionsbanden zu. Die folgende Temperaturbehandlung führt zu einer starken Zunahme der Fluoreszenz (siehe Inlay Abbildung 6.16 (b)). Das Maximum der Anregung der Emissionsbande liegt bei 342 nm und die Andeutung einer Schulter zu höheren Wellenlängen ist vorhanden. In der Literatur gibt es für CsBr:Eu²⁺ veröffentlichte Spektren mit einer deutlich breiteren Emissionsbande für eine Anregungswellenlänge um 360 nm oder sogar 385 nm [15]. Winch ordnete den PSL-aktiven Zentren das Anregungsmaximum bei 360 nm zu und das bei 320 nm bis 340 nm dem EuBr₂ bzw. EuBr₂·1H₂O. Aufgrund hohen PSL-Ausbeute der in dieser Arbeit hergestellten Bildplatten und dem Fehlen ausgeprägter Schultern, wird dem PSL-aktiven Zentrum in CsBr:Eu²⁺ die Anregungswellenlänge von 340 nm zugesprochen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Die Temperaturbehandlung führt zu der Bildung von europiumhaltigen Phasen wie CsEuBr₃, Cs₂EuBr₄, oder Cs₄EuBr₆. Dies deutet darauf hin, dass es Bereiche gibt, an denen sich das Europium während des Trocknungsvorgangs bevorzugt abscheidet. Solche Bereiche könnten sich bevorzugt zwischen CsBr-Partikeln bilden.
- Durch eine folgende Hydratation lösen sich die europiumhaltigen Phasen und die Randbereiche der CsBr-Partikel auf und das Europium kann in die Körner eingebaut werden.

6.3.2 Phosphoreszenz-Spektren

Phosphoreszenz-Emission-Spektren

Abbildung 6.17 zeigt die Eu³⁺-Emissionsspektren der mit HTH- und THTH-Sequenzen bei 75 Prozent Luftfeuchtigkeit behandelten Bildplatten. Es sind charakteristische Maxima bei 592 nm, 615 nm und 698 nm zu erkennen. Die Emission bei 615 nm entspricht dem ⁵D₀ → ⁷F₂ Übergang im Eu³⁺-Ion. Die Spektren zeigen für 33 und 75 Prozent Luftfeuchte kein Unterschied in der Lage der Emissionen, sondern nur in den Intensitäten. Das Zustandekommen der unterschiedlichen Konzentrationen wurde bereits behandelt und wird der unterschiedlich starken Rekristallisation und damit dem Einbau des Eu³⁺-Ions in das CsBr-

Gitter zugeschrieben. Ob die Temperaturbehandlung an Luft oder in Stickstoffatmosphäre stattfindet zeigt keinen Einfluss auf die Lage der Emissionsbanden.

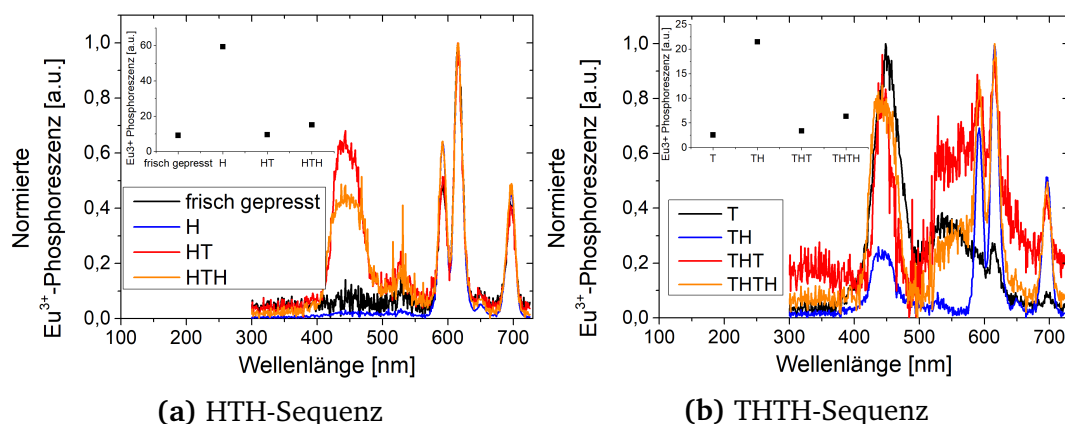


Abbildung 6.17: Normierte Emissionsspektren der Eu^{3+} -Phosphoreszenz von $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ Bildplatten für die (a) HTH- und (b) THTH-Sequenz bei einer Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte. Die Inlays zeigen die Intensität der Phosphoreszenz.

Des weiteren zeigen die Eu^{3+} typischen Emissionsspektren keinen Einfluss von der Hydratation und der Temperaturbehandlung. Es sind jedoch, je nach Behandlungsschritt, zwei weitere Banden bei etwa 445 nm und 540 nm zu erkennen. Die 445 nm Bande tritt vor allem nach der Temperaturbehandlung auf und korreliert mit der durch die Fluoreszenz-Messung bestimmten Eu^{2+} -Konzentration. Aufgrund des Messprinzips der Phosphoreszenz muss sie einer durch Trapping und Detrapping von Elektronen verzögerten Fluoreszenz von Eu^{2+} [49, 78] zugeschrieben werden. Die Bande bei 540 nm tritt hauptsächlich bei einer Temperaturbehandlung einer frisch gepressten Probe auf. Diese Beobachtung deckt sich mit der bei der Fluoreszenz beobachteten verstärkten Bildung von europiumhaltigen Fremdphasen (CsEuBr_3 , Cs_4EuBr_6 u. ä.) im Material. Die Emission bei 540 nm wird entsprechend der von Savel'ev et al. [57] und Zimmermann et al. [49] bei 560 nm beobachteten Emission von $\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}$ -Trimeren in den verschiedenen europiumhaltigen Phasen zugeschrieben.

Phosphoreszenz-Stimulationsspektren

Abbildung 6.18 zeigt das Anregungsspektrum der Phosphoreszenz für HTH- und THTH-Sequenzen für die Eu^{3+} -Emissionswellenlänge bei 615 nm. Das Stimulationsspektrum gibt dabei Aufschluss über die benötigte Energie, die zur Emission der Eu^{3+} -Strahlung führt. Die zur Phosphoreszenz führende Anregung erfolgt wegen des Verbots der direkten Anregung des Eu^{3+} über die jeweilige Phase in der das Europium vorliegt. Wegen der Komplexität dieser

Vorgänge wird auf die Auswertung des Anregungsspektrums verzichtet. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.18 (a) noch die Anregungsspektren des reinen CsBr (gepunktete Linien) für die Emission bei 430 nm gezeigt. Daraus lässt sich ablesen, dass die Anregungsmaxima zwischen 300 nm und 350 nm nicht der CsBr-Matrix zuzuschreiben sind und wahrscheinlich durch die bereits erwähnten Europium-Fremdphasen hervorgerufen werden.

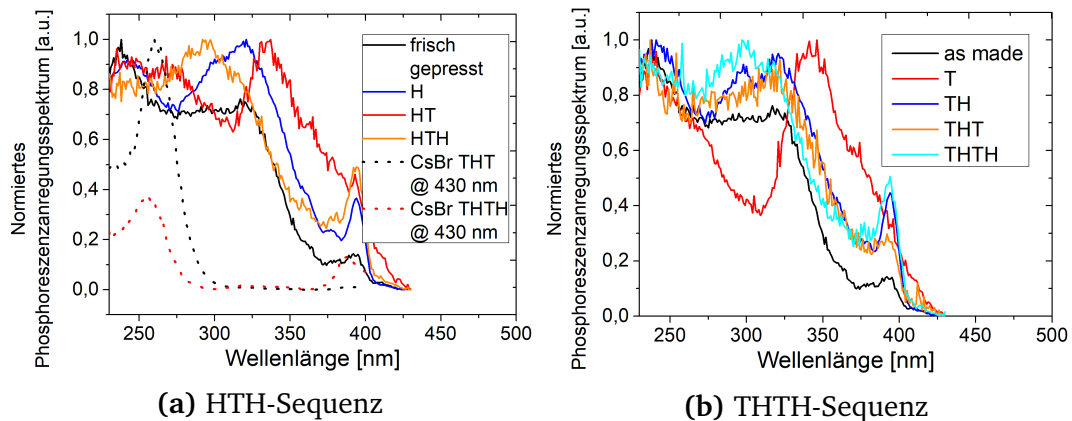


Abbildung 6.18: Normierte Anregungsspektren der Eu^{3+} -Phosphoreszenz von $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ Bildplatten für (a) HTH- und (b) THTH-Sequenzen. Zusätzlich sind die Anregungsspektren des reinen CsBr (gepunktete Linien) in (a) dargestellt.

6.4 Transparenz und Absorptionsmessungen

Optische Absorptionsmessungen können Informationen über die elektronischen und vibronischen Eigenschaften eines Materials liefern. Anregungsspektren im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich (200 nm bis 800 nm) können Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus eines Ions, wie zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand herbeiführen. Des Weiteren können sie Elektronen aus dem Valenz-Band eines Festkörpers in dessen Leitungsband heben und sind charakteristisch für die Bandstruktur und die durch die Umgebung veränderten Energieniveaus der Ionen.

6.4.1 Konzentration der F-Zentren

Um die Konzentration der bei der Bestrahlung der Bildplatten entstehenden F-Zentren abzuschätzen, wurden die Intensitäten von Absorptionsspektren bestrahlter Proben aufgenommen. Dazu wurde die Bildplatte mit einer Röntgendosis von 16 mGy bestrahlt und anschließend das Absorptionsspektrum vermessen. Zwischen Probe und Detektor befand sich ein

BG3 Filter von Schott, um die bei der Messung auftretende PSL zu unterdrücken. Abbildung 6.19 zeigt den Scheitelwert der Absorption bestrahlter Bildplatten der HTH- und THTH-Sequenzen. Der Verlauf ist für die HTH und für die THTH Prozessabfolge nach einer anfänglichen Erhöhung durch die erste Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz gleich. Die erste Hydratation führt zu einer leichten Zunahme der F-Zentren Konzentration bis zu der durch das Zusammenwachsen der kristallinen Bereiche gegebenen Hydrationsdauer von ca. 1000 s mit anschließender leichter Abnahme mit fortschreitender Hydrationsdauer. Dieses Verhalten deckt sich nicht mit der von Appleby et al. [50] vermuteten stetigen Verringerung der F-Zentren-Konzentration mit der Hydrationsdauer. Die Zunahme der F-Zentren-Konzentration kann im hiesigen Fall durch die Rekristallisation erklärt werden. Die der Hydratation folgende Temperaturbehandlung verdoppelt in etwa die Anzahl der durch Röntgenbestrahlung erzeugbaren und metastabil im Material speicherbaren F-Zentren. Die höhere Konzentration der F-Zentren für die THTH-Sequenz gegenüber der HTH-Sequenz deutet darauf hin, dass der positive Einfluss nicht auf die Stabilisierung der F-Zentren durch die Bildung von PSL-Zentren, sondern auf die Erhöhung schon vor der Bestrahlung existierender Kristalldefekte zurückzuführen ist. Die abschließende Hydratation führt für beide Behandlungsabfolgen zu einer Abnahme der F-Zentren Konzentration. Wird der positive Einfluss der Rekristallisierung nicht berücksichtigt, hat eine Hydratation einen fortlaufenden leichten negativen Einfluss auf die F-Zentren Konzentration. Da in dieser Arbeit davon ausgegangen wird, dass die Bildplatten durch die Synthese des Pulvers schon mit Kristallwasser gesättigt sind, ist dieser Einfluss überraschend.

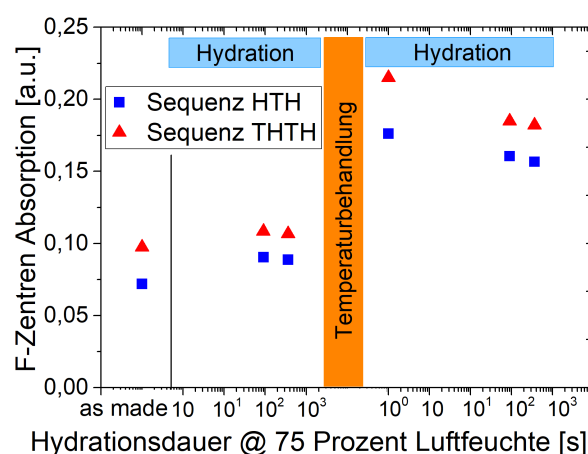


Abbildung 6.19: Absorption bestrahlter Bildplatten der HTH und THTH Behandlungsabfolge über die Hydrationsdauer bei einer Wellenlänge von 680 nm. Die Temperaturbehandlung fand unter Stickstoffatmosphäre und die Hydrierung bei 75 Prozent Luftfeuchte statt.

Hackenschmied et al. [33] beobachteten eine Verschiebung der F-Zentren Absorption für durch Gasphasenabscheidung hergestellte Bildplatten durch eine Temperaturbehandlung unter 200 °C von ca. 680 nm zu ca. 650 nm. Eine Temperaturbehandlung über 250 °C verschob die Absorption wieder zu 680 nm. Diese Tatsache schreibt er der Bildung und der Auflösung der CsEuBr₃ und Cs₄EuBr₆ Nano-Phasen bei entsprechenden Temperaturen zu. Eine Verschiebung der F-Zentren-Absorption wurde in dieser Arbeit selbst bei Behandlungsschritten mit vermuteter Bildung europiumhaltiger Phasen nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu Hackenschmied et al. stellte Appleby et al. [50] Bildplatten aus CsBr:Eu²⁺ mit unterschiedlichen Sauerstoffdotierungen her. Das von ihm beobachtete Absorptionsmaximum der F-Zentren lag ebenfalls, wie in der vorliegenden Doktorarbeit, bei ca. 680 nm. Er stellte jedoch eine Verbreiterung der Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) von 130 nm auf 155 nm für zunehmende Sauerstoffdotierkonzentrationen von 0,1 mol% bis 1 mol% fest. Die FWHM der F-Zentren-Absorption in dieser Arbeit beträgt ungefähr 120 nm, unabhängig davon ob sie unter Sauerstoffeinfluss oder Stickstoffatmosphäre getempert wurden, und ändert sich auch für die verschiedenen Behandlungsschritte nicht. Dies führt zur Vermutung, dass im hiesigen Fall kein Sauerstoff in den CsBr-Partikel eingebaut ist und auch durch die Behandlungsschritte nicht eingebaut wird.

6.4.2 Absorbanz

Zur Bestimmung der Absorptionsbande wurde die Transluzenz (% Transmission) T der Bildplatten gegen eine Probe aus reinem CsBr gemessen. Aus dieser Transmission wurde mit folgender Formel die Absorbanz berechnet:

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (6.1)$$

Zwischen Probe und Detektor befand sich ein UG11-Filter von Schott, um die Eu²⁺-Fluoreszenz zu unterdrücken.

Abbildung 6.20 zeigt die Transluzenz einer mit der Behandlungsabfolge HTH behandelten Probe für die einzelnen Behandlungsschritte. Wird die frisch gepresste Bildplatte hydratisiert, zeigt sich eine Verbesserung der Transluzenz für den gesamten Wellenlängenbereich von 240 nm bis 400 nm, obwohl die Eintrübung der Bildplatte das Gegenteil vermuten lässt. Die Eintrübung ist somit nur auf die Zunahme von Streueignissen in der Bildplatte zu-

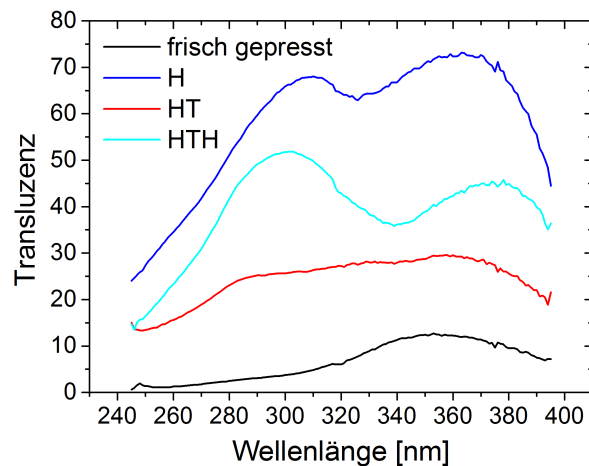


Abbildung 6.20: Transluzenz von CsBr:Eu²⁺ Bildplatten in Abhängigkeit von den Behandlungsschritten einer HTH-Sequenz. Die Hydratation fand bei 75 Prozent Luftfeuchte und die Temperaturbehandlung bei 220°C unter Luft statt.

rückzuführen. Eine Hydratation löst die Korngrenzenphase auf und verbindet die Körner und verringert so die Absorption. Eine Temperaturbehandlung führt hingegen durch das erneute Ausscheiden der absorbierenden Phase und durch eine Erhöhung der Streuzentren durch das Aufbrechen der einkristallartigen Struktur in kleinere Partikel (siehe Abbildung 5.6 (f) und (g)) zu einer Abnahme der Transluzenz bzw. Zunahme der Absorption .

Abbildung 6.21 zeigt die normierte Absorbanz für Bildplatten der HTH- und THTH-Sequenz. Eine frisch gepresste Probe zeigt eine Absorptionsbande um 335 nm und eine um 250 nm. Die Temperaturbehandlung dieser Probe zeigt so gut wie keinen Einfluss auf die Absorptionsbande. Im Folgenden wird daher die Absorbanz einer frisch gepressten Probe und die Absorbanz einer bereits getemperten Probe während den Prozessschritten der Hydratation, Temperaturbehandlung und Hydratation miteinander verglichen. Die erste Hydratation führt in beiden Fällen zur Bildung einer neuen Absorptionsbande um 280 nm. Winch [15] beobachtete die Entstehung dieser Bande durch eine Hydratation ebenso und ordnete sie einer mit Wasser versetzten EuBr₂ Phase zu. Die folgende Temperaturbehandlung macht den Einfluss der Hydratation wieder rückgängig und die Absorbanz ähnelt der einer frisch gepressten Probe. Findet diese Temperaturbehandlung in Luft statt, bleibt eine leichte Schulter bei 280 nm bestehen. Die abschließende Hydratation hat das Wiedererscheinen der Absorption bei 280 nm zur Folge. Bei der Temperaturbehandlung in Luft ist die Ausprägung der Absorption bei 280 nm sehr viel stärker als bei der unter Stickstoff getemperten Probe.

Absorptionsbanden bei ca. 260 nm und 345 nm entsprechen dem $4f^{65}d^1 \rightarrow 4f^7$ Übergang des Eu²⁺-Ions, speziell den e_g und t_{2g} Zuständen. Die Verschiebung der Banden zu 250 nm

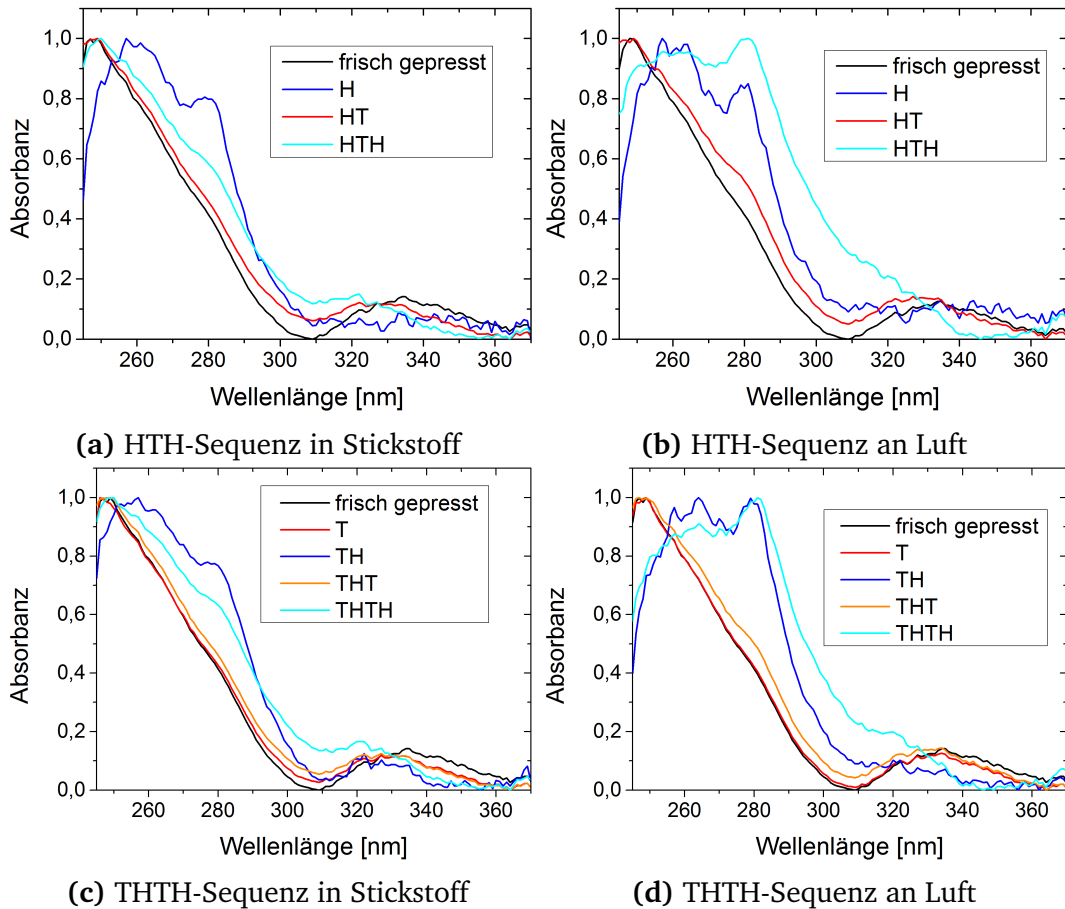


Abbildung 6.21: Aus der Transluzenz berechnete Absorbanz für aus CsBr:Eu²⁺-Pulver gepresste Bildplatten: (a) und (b) für die HTH-Sequenz und (c) und (d) für die THTH-Sequenz. (a) und (c) wurden bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre und (b) und (d) bei 220 °C an Luft getempert. Die Hydratation fand bei 75 Prozent Luftfeuchte statt.

und 335 nm kommt durch eine Änderung der elektronischen Umgebung des Europiums zustande. Die Unterschiede in den Absorbanz-Spektren lassen den Schluss zu, dass, je nachdem ob die Temperaturbehandlung an Luft oder Stickstoff stattfand, sich leicht unterschiedliche Phasen an den Korngrenzen bilden.

6.5 Röntgenlumineszenz

Bei der Röntgenlumineszenz wird ähnlich der Röntgenfluoreszenz das zu untersuchende Material einer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Im Gegensatz zu der Röntgenfluoreszenz wird aber nicht die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung detektiert, sondern die Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Röntgenstrahlung wird an den fest gebundenen Elektronen der Atome absorbiert und führt zur Ionisation dieser. Die freigewordenen Zustände

de werden anschließend durch niederenergetische Elektronen wieder aufgefüllt. Die Emissionsbanden enthalten daher keine Information zur Energiedifferenz der Elektronenzustände bzw. Schalen spezifischer Atome, sondern Information zur bevorzugten Desaktivierung der während der Röntgenbestrahlung entstandenen Exzitonen an fluoreszierenden Zentren des untersuchten Festkörpers oder der Bandstruktur. Abbildung 6.22 zeigt die normierte Röntgenlumineszenz von aus Pulver gepressten CsBr:Eu²⁺ Bildplatten für die Schritte der Prozessabfolgen HTH und THTH und zusätzlich die Emissionsbanden für frisch gepresstes und getempertes CsBr. Die Lichtemission des reinen CsBr ist im Vergleich zu einer europrium-dotierten Probe sehr gering (bis zu zwei Größenordnungen Unterschied), was zeigt, dass das undotierte CsBr keine Band-Band-Emission und nur wenige fluoreszierende Fehlstellen besitzt, die zur Reemission der Energie in der Lage sind. Es sind keine aus der Literatur bekannten Emissionsbanden für die intrinsische Fluoreszenz oder PSL von CsBr (379 nm) und CsBr:O (395 nm bzw. 460 nm) zu erkennen. Der Vergleich mit den Emissionsbanden der dotierten Bildplatten zeigt, dass die Desaktivierung fast ausschließlich am Eu²⁺ in seinen verschiedenen Phasen stattfindet. Das Spektrum für eine frisch gepresste Bildplatte setzt sich

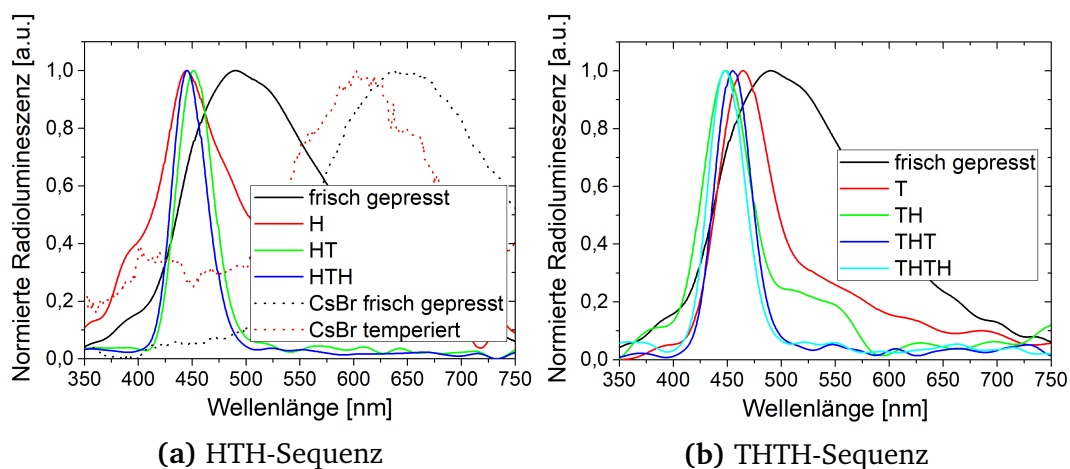


Abbildung 6.22: Normierte Röntgenlumineszenz von CsBr:Eu²⁺ Bildplatten: (a) der HTH- und (b) der THTH-Sequenz. Emissionsbanden von frisch gepressten und bereits getemperten CsBr sind in (a) dargestellt. Die Hydratationen fanden bei 75 Prozent Luftfeuchte und die Temperaturbehandlungen bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre statt.

aus mehreren Emissionsbanden zusammen. Da die Anzahl dieser Emissionen nicht bekannt ist und die in Frage kommenden Emissionsbanden sich stark überlagern, ist es schwierig die Emission spektral zu trennen, geschweige denn, durch mehrere Gauß-Funktionen zu fitten. Qualitativ lassen sich jedoch einige spezifische Emissionsbanden erkennen. Die Schulter bei 450 nm kann der CsEuBr₃-Phase, das Maximum bei 490 nm der Cs₄EuBr₆-Phase und die

Schulter zwischen 515 nm und 520 nm CsEuBr₃-Agglomeraten zugeordnet werden (siehe Tabelle 2.2). Wie bereits oben diskutiert, löst die Hydratation diese Phasen auf und als strahlende Abregungszentren bleiben nur die Eu²⁺-Ionen, die in die CsBr-Matrix eingebaut sind, übrig. Die Temperaturbehandlung erhöht die Konzentration der Eu²⁺-Ionen im Material und bildet PSL aktive Zentren sowie CsEuBr₃, wodurch die geringe Verschiebung zu längeren Wellenlängen verursacht wird. Die abschließende Hydratation löst die CsEuBr₃-Phase wieder auf und baut das freigesetzte Eu²⁺ in das CsBr ein. Dadurch bilden sich weitere PSL-aktive Zentren. Bei der THTH-Sequenz laufen die gleichen Prozesse ab.

6.6 Zusammenfassung der optischen Untersuchungen

Im Folgenden wird der Einfluss der Behandlungsschritte auf die Bildplatten anhand der durch die optischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und diskutiert. Dazu wird jeder Behandlungsschritt der HTH- und THTH- Sequenzen einzeln betrachtet und zur Vervollständigung des Gesamtbildes der in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3 gewonnenen Erkenntnisse noch einmal rekapituliert. Abbildung 6.23 zeigt eine schematische Übersicht der Phasenentwicklung und des Einbaus des Europiums in das CsBr-Matrixmaterial der Bildplatten während der ersten beiden Behandlungsschritte der HTH- bzw. THTH-Sequenz.

Frisch gepresste Bildplatten: Frisch gepresste Bildplatten sind aufgrund der kubischen Kristallstruktur des CsBr semi-transparent. Die gelbe Einfärbung wird durch die CsEuBr₃-Phase hervorgerufen, die sich aufgrund des Herstellungsprozesses an den Korngrenzen der einzelnen CsBr-Körner bildet. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen bestätigen das Vorhandensein von europiumhaltigen Phasen und führen zu dem Schluss, dass sich ein Gemisch aus CsBr, CsEuBr₃- und Cs₂EuBr₅ · 10 H₂O-Phasen an den Korngrenzen gebildet hat. XRD-Untersuchungen zeigen keine CsBr fremden Reflexe und liefern so keine weiteren Erkenntnisse über die sich gebildeten Europiumphasen. Die REM-Aufnahmen der Morphologie bieten keine Auffälligkeiten. Die PSL-Ausbeute einer frisch gepressten Bildplatte ist sehr gering. Dies ist nicht überraschend, da das Europium dem CsBr im dreiwertigen Zustand hinzugefügt wurde und das an den Korngrenzen gebildete CsEuBr₃ PSL-inaktiv ist. Durch das Vorhandensein einer geringen PSL wird jedoch davon ausgegangen, dass entweder durch diese Temperaturbehandlung oder durch das Pressen bereits eine kleine Menge Eu³⁺ in Eu²⁺ umgewandelt und als PSL-aktives Zentrum ins Gitter eingebaut wird. Weiterhin ist nach dem Pressen intrinsische PL von CsBr zu erkennen, das heißt, dass Bereiche existieren in denen

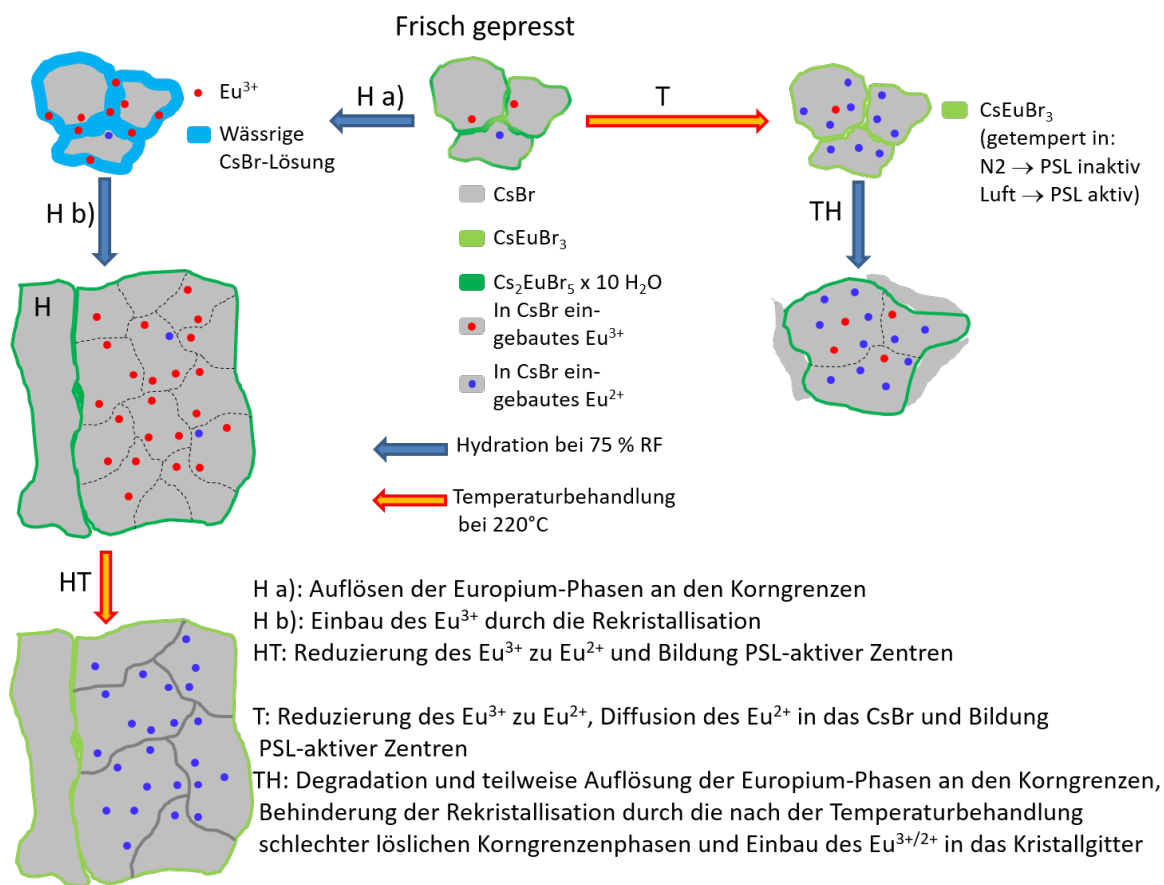


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung der Phasenentwicklung und des Einbaus des Europiums in das CsBr-Matrixmaterial der Bildplatten während der Temperaturbehandlungen und der Hydrationen der HTH- und THTH-Sequenz.

reines CsBr vorliegt. Dieses sind die inneren Bereiche der bei der Fällungsreaktion auskristallisierten CsBr-Partikel.

Erste Hydratation der HTH-Sequenz: Die Hydratation einer frisch gepressten Probe führt sowohl bei 75 Prozent Luftfeuchte als auch 33 Prozent Luftfeuchte zu einem Verschwinden der gelben Farbe und zu einer Eintrübung des Pellets. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist bei 33 Prozent Luftfeuchte jedoch stark verlangsamt. Das in die Bildplatte eindiffundierende bzw. eindringende Wasser führt zur Auflösung der unterschiedlichen Grenzschichtphasen sowie auch der gelben CsEuBr₃-Phase, was die Entfärbung erklärt. Die Eintrübung wird durch die wasserhaltige Grenzschicht und einer damit verbundenen Erhöhung der Streuung durch einen größeren Brechungsindexunterschied der Grenzphasen und des CsBr im Kerninneren verursacht. Die nur sehr geringe Massenzunahme während der Hydratation ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Bildplatten aufgrund der Synthese bereits mit Kristallwasser gesättigt sind. Wird die Bildplatte bei 75 Prozent Luftfeuchte hydratisiert, verbindet sich das

Pulver zu großen, einkristallartigen Strukturen, die von der dem Wasser ausgesetzten Oberfläche in einer Schicht ins Innere hineinwachsen (siehe Abbildung 5.6 (b)). Lumineszenz-Untersuchungen zeigen dabei eine Zunahme sowohl der Eu^{2+} - aber auch der Eu^{3+} -Emission. Der Grund dafür ist der mit der Grenzschichtauflösung und Ostwald-Reifung einhergehende Einbau von Eu^{2+} bzw. Eu^{3+} an den Korngrenzen der wachsenden CsBr-Körner. Durch die Erhöhung der Eu^{2+} -Konzentration wäre eine Zunahme der PSL-Ausbeute während der Hydratation zu erwarten. Beobachtet wird jedoch eine Abnahme der PSL-Ausbeute, die für eine Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte zeitlich mit der fortschreitenden Morphologieänderung übereinstimmt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das eingebaute Eu^{2+} nicht mehr Bestandteil eines PSL-aktiven Komplexes ist, was durch eine Wasser induzierte Auflösung der CsBr-Strukturen erklärt werden könnte.

Eine Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte zeigt das Phänomen der in die Bildplatte hineinwachsenden Schicht nicht, sondern nur eine leichte Vergrößerung der Partikel. Ebenso zeigt sich eine stark verlangsamte Eintrübung und eine ebenso stark verlangsamte Abnahme der PSL-Ausbeute. Der Zeitpunkt der Trendwende der PSL-Ausbeute bei circa 7.000 s Hydratation (siehe Abbildung 6.10 (b)) könnte analog zu dem bei einer Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte stattfindenden Schichtwachstum den Zeitpunkt darstellen, bei dem die durch den Pressvorgang entstandenen 'Partikelcluster' vollständig zu einer Einheit zusammengewachsen sind (vgl. Abbildungen 5.12 (a) und (b)).

Erste Temperaturbehandlung der HTH-Sequenz: Wird eine so hydratisierte Bildplatte getempert, wird sie erneut gelb. Dabei reicht schon eine Temperatur von 100 °C für diesen Effekt aus. Wahrscheinlich verdampft dabei ein Teil des Wassers und die gelbe CsEuBr_3 -Phase scheidet sich neben einem europiumdotierten CsBr erneut aus. Die durch die Temperatur induzierte Rekristallisation dieser Phasen verursachte Eintrübung wird durch die Lichtstreuung an den Grenzflächen minimal verstärkt. Je nachdem, ob die Bildplatte bei 33 Prozent Luftfeuchte oder 75 Prozent Luftfeuchte hydratisiert wurde, zeigt sich eine unterschiedliche Wirkung der Temperaturbehandlung auf die Morphologie der Bildplatte. Die durch eine Hydratation bei 75%iger Luftfeuchte entstandenen, großen Strukturen werden wieder in kleinere, kantigere Partikel mit vielen Poren an den Korngrenzen aufgebrochen, während bei 33 Prozent Luftfeuchte eine leichte Vergrößerung der Partikel zu kantigen Partikeln ohne Poreneinschluss stattfindet.

Die Temperaturbehandlung führt außerdem zu einer sehr starken Zunahme der PSL-Ausbeute, die direkt mit der zunehmenden Eu^{2+} -Konzentration korreliert (vgl. Abbildungen 6.2 (a) und 6.8 (a)). Die während der Hydratation in das Material eingebauten und

neu verteilten Eu^{3+} -Ionen werden durch die Temperaturbehandlung wahrscheinlich unter Br_2 -Bildung zu Eu^{2+} reduziert. Die erhöhte Temperatur erleichtert es den Eu^{2+} -Ionen PSL-aktive Zentren zu bilden, wobei die Zunahme der PSL bei der Temperaturbehandlung an Luft etwas stärker ausgeprägt ist als bei der in der Stickstoffatmosphäre. Die spektrale Lage der PSL-Emission und die Fluoreszenz-Messungen lassen darauf schließen, dass sich bei einer Temperaturbehandlung mit Sauerstoff an den Korngrenzen eine geringe Menge PSL-aktives $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ bildet.

Zweite Hydration der HTH-Sequenz: Durch die dem HT-Prozess nachfolgende Hydratation verliert die Bildplatte wiederum sehr schnell ihre gelbe Farbe. Die gegenüber einer frisch gepressten Bildplatte beschleunigte Entfärbung während der Hydratation kann daran liegen, dass durch den bereits stattgefundenen Einbau des Europiums in die CsBr -Matrix weniger CsEuBr_3 -Phase an den Korngrenzen vorliegt, und daran, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers entlang der neugebildeten Korngrenzen durch die Morphologieänderungen der vorangegangenen Temperaturbehandlung verbessert wurde. Die Körner des Pulvers erfahren durch die zweite Hydratation eine leichte Vergrößerung und Abrundung. Es bilden sich größere Zwischenräume zwischen den Partikeln und die Bildplatte wird brüchig. Die Hydratation baut wiederum frei werdendes Europium von den Korngrenzen ab und in das Material ein und erklärt so die Zunahme der PSL-Ausbeute. Die PSL-Ausbeute der in Stickstoff getemperten Probe steigt während der Hydratation insgesamt stärker (Faktor 2 zu Faktor 1,5) und schneller an als bei der an Luft getemperten Probe (Sättigung wird nach 200 s im Vergleich zu 1000 s - 2000 s erreicht, siehe Abbildung 6.9 (a)). Die Anwesenheit von Sauerstoff während der Temperaturbehandlung hat also einen Einfluss auf den Verlauf der PSL-Ausbeute während der anschließenden Hydratation. Eine mögliche Erklärung dafür wäre der Einbau von Sauerstoff in die CsEuBr_3 -Phase ($\text{CsEuBr}_3\text{:O}$) während der Temperaturbehandlung, deren Wasserlöslichkeit dadurch verschlechtert wird.

Erste Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz: Die Temperaturbehandlung einer frisch gepressten Bildplatte verursacht eine leichte Eintrübung und einen damit einhergehenden schwachen Rückgang der gelben Farbe. Einen sichtbaren Einfluss auf die Morphologie hat sie nicht. Die Lumineszenzmessungen zeigen eine Abnahme der Eu^{3+} -Emission und eine starke Zunahme der Eu^{2+} -Emission. Das Europium wird dabei während der Temperaturbehandlung durch Diffusion zum Teil in die Bildplatte eingebaut und wie auch bei der HT-Prozessierung durch Ausscheidung von Br_2 von Eu^{3+} zu Eu^{2+} reduziert. Mit der Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} steigt auch die PSL-Ausbeute stark an. Die Fluoreszenz-Messungen ergaben, dass die Temperaturbehandlung zusätzlich zur Bildung von PSL-aktiven Zentren im

europiumdotierten CsBr zu einer Bildung von europiumhaltigen Phasen wie z.B. CsEuBr₃ und Cs₄EuBr₆ führt. Die gelbe Farbe ist dabei ein weiterer Hinweis auf die Existenz der CsEuBr₃-Phase. Im Vergleich zu der Temperaturbehandlung während der HTH-Sequenz ist die niedrigere PSL-Ausbeute der nur temperaturbehandelten Bildplatte auf die fehlende Anlösung der Grenzphasen und dem damit verbundenen geringeren Einbau des Europium in die CsBr-Körner zurückzuführen.

Erste Hydration der THTH-Sequenz: Die Hydration einer bereits getemperten Probe führt wieder zu dem Verlust der gelben Farbe. Im Gegensatz zu einer frisch gepressten Probe findet durch die Hydration bei 75 Prozent keine von der Oberfläche ins Material wachsende Rekristallisation, sondern nur eine Vergrößerung der Körner im Volumen der Probe auf die drei bis fünffache Größe statt. Eine Hydration bei 33 Prozent Luftfeuchte führte zu keiner sichtbaren Veränderung der Morphologie. Dies spiegelt sich auch in den Lumineszenzeigenschaften wider. Die an den Korngrenzen gebildete CsEuBr₃-Phase wird durch die Hydration angelöst und das Eu²⁺, wenn auch im geringeren Maße, in das CsBr eingebaut. Die an Luft getemperten Proben zeigen in den ersten 120 s der Hydration eine Abnahme der PSL bevor sie den gleichen Verlauf wie die in Stickstoff getemperten Proben zeigen (siehe Abbildung 6.9 (b)). Das Vorhandensein von Sauerstoff während der Temperaturbehandlung hat dementsprechend einen Einfluss auf die Umordnungsprozesse im Material. Der Sauerstoff scheint dabei die Oberfläche der CsBr-Partikel durch die Bildung von CsEuBr₃:O zu passivieren, wodurch die Anlösung der Korngrenzen und der vorliegenden Phasen im eindringenden Oberflächen-Wasser erschwert wird. Die ähnlichen Zeiten der Entfärbung und der Abnahme der PSL-Ausbeute im Bereich TH_{Ia} der an Luft getemperten Probe sprechen dafür, dass es einen Zusammenhang mit der gelben Phase gibt (jeweils ca. 120 s, siehe Kapitel 5.2 und Kapitel 6.2.1). Der Verlauf der PSL-Ausbeute für an Luft getemperte Proben (siehe Abbildung 6.9 (b), rote Kreise) lässt sich demnach wie folgt erklären: Die an den Korngrenzen vorhandene und durch die vorangegangene Temperaturbehandlung an Luft PSL-aktiv gewordene CsEuBr₃:O-Phase wird durch die Hydration aufgelöst und das Eu²⁺ durch das Anlösen der Grenzschichten und dem Wachstum der CsBr-Partikel in die CsBr-Matrix eingebaut. Die Auflösung der PSL-aktiven CsEuBr₃:O-Phase führt kurzfristig zu einer Verschlechterung der PSL-Ausbeute, bevor der positive Einfluss des Eu²⁺-Einbaus in die CsBr-Matrix durch die Rekristallisation überwiegt.

Zweite Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz: Die zweite Temperaturbehandlung führt nur noch zu einer leichten gelblichen Einfärbung des Pellets. Wird die Probe bei 75 Prozent Luftfeuchte hydratisiert, werden die Körner kantiger und erfahren ein geringes

Wachstum. Werden sie hingegen bei 33 Prozent Luftfeuchte hydratisiert, findet eine sichtbare Rekristallisation statt und die Körner wachsen stark. Dieser Unterschied ist auch wieder in den Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Messungen zu sehen. Während bei 75 Prozent Luftfeuchte der Einfluss gering ist, steigt die Fluoreszenz-Emission durch die Temperaturbehandlung bei einer vorangegangenen Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte stark an.

Zweite Hydratation der THTH-Sequenz: Durch eine abschließende Hydratation verschwindet die leicht gelbliche Einfärbung wieder. In den REM-Aufnahmen ist sowohl für eine bei 33 Prozent als auch für eine bei 75 Prozent Luftfeuchtigkeit stattfindende Hydratation eine geringe Vergrößerung und leichte Abrundung der Körner zu erkennen. Dieser Effekt ist für 33 Prozent Luftfeuchte minimal stärker. Der minimalen Morphologieänderung entsprechend hat die letzte Hydratation nur noch einen geringen Einfluss auf die Lumineszenz-Eigenschaften. Für die PSL-Ausbeute zeigt sich bei der bei 75 Prozent Luftfeuchte hydratisierten Probe ein Maximum, während sie bei der bei 33 Prozent Luftfeuchte hydratisierten Probe relativ linear ansteigt.

7 Zusammenfassung

Die Empfindlichkeit und die räumliche Auflösung sind zwei der wichtigsten Eigenschaften einer Bildplatte und daher Gegenstand andauernder Forschung. CsBr:Eu^{2+} besitzt hervorragende Speicherleuchtstoffeigenschaften, die Mechanismen zur Bildung und der genaue Aufbau der PSL-aktiven Zentren sind bisher jedoch nicht vollständig geklärt. Damit im Zusammenhang steht auch die Untersuchung der Ursache des positiven Effektes von Temperaturbehandlungen und dem Aussetzen der Luftfeuchtigkeit auf die Empfindlichkeit. Eine Verbesserung der räumlichen Auflösung kann durch das Pressen transparenter Bildplatten erreicht werden. Direkt nach dem Pressen sind die Pellets transparent, verlieren diese Eigenschaft jedoch durch die zur Herstellung von Bildplatten mit ausreichender Empfindlichkeit unabdingbaren und notwendigen Behandlungsschritte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Funktions- und Strukturuntersuchungen an aus CsBr:Eu^{2+} -Pulver gepressten Bildplatten durchgeführt. Der Einfluss verschiedener Behandlungsschritte auf die Morphologie, die räumliche Auflösung, die Empfindlichkeit und die funktionellen Mechanismen der PSL-aktiven Zentren wurden untersucht.

- Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung des CsBr:Eu^{2+} -Ausgangspulvers entwickelt. Dazu wurde eine wässrige Lösung von CsBr in Ethanol gesprüht und bedingt durch die unterschiedliche Löslichkeit fiel das CsBr aus. Die Größe und Form der ausgefallenen Körner kann durch Variation der Parameter wie Konzentration der Lösung und Trocknungstemperatur beeinflusst werden. Vor dem Trocknungsprozess wurde dem CsBr-Pulver eine für eine 0,2 mol prozentige Dotierung ausreichende Menge Europium hinzugefügt. Aus diesem Pulver wurden die untersuchten Bildplatten gepresst. Die homogene und bestimmbare Korngrößenverteilung eignet sich besonders gut, um den Einfluss der Behandlungsschritte auf die Struktur und somit die Auflösung der Bildplatten zu untersuchen.
- Um die räumliche Auflösung bestimmen zu können, wurde ein Scanner entworfen und aufgebaut. Der Aufbau des Scanners ermöglicht es, Bildplatten mit unterschiedlicher Form, Größe und Dicke zu vermessen. Ebenso können auch Bildplatten mit einer niedrigen Empfindlichkeit vermessen werden.

-
- Der Einfluss von Temperaturbehandlungen und Hydrationen auf die räumlichen Auflösung und die Empfindlichkeit wurde untersucht. Dazu wurden die Bildplatten alternierenden Hydrationen und Temperaturbehandlungen, den HTH- und THTH-Sequenzen, ausgesetzt .

Folgende experimentellen Befunde konnten erarbeitet werden:

- Die Hydratation der Bildplatten führt zu einer Rekristallisation der Körner in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer und der relativen Luftfeuchtigkeit. Bei der HTH-Sequenz verursacht das Aussetzen der frisch gepressten Probe einer 75 prozentigen Luftfeuchtigkeit eine starke Rekristallisation, die von der Oberfläche aus in das Material hineinwächst. Es bilden sich große, an Einkristalle erinnernde Morphologien. Eine folgende Temperaturbehandlung bricht diese großflächigen Körner wieder in kleinere Körner auf, welche durch die anschließende, zweite Hydratation nur noch leicht wachsen und sich abrunden. Die vorausgehende Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Morphologie, behindert aber die durch die folgende Hydratation bei der HTH-Sequenz beobachtete Rekristallisation. Es bilden sich keine großen Körner aus, sondern es findet nur eine leichte Vergrößerung und Homogenisierung der Körner statt.
- Die räumliche Auflösung der Bildplatten wird durch ihre Streueigenschaften bestimmt und dementsprechend durch die Rekristallisation beeinflusst. Die Abhängigkeit der räumlichen Auflösung von den Streueigenschaften und somit der Kornmorphologie der Bildplatten kann mit einem einfachen Modell beschrieben werden. Die Auflösung ist entgegengesetzt proportional zur Größe der Streubirne des Anregungslasers in der Bildplatte. Die Bildung großer, einkristallartiger Strukturen durch die Hydratation einer frisch gepressten Bildplatte während der HTH-Sequenz verkleinert die Streubirne und verbessert somit die räumliche Auflösung. Das Aufbrechen dieser großen Strukturen durch die folgende Temperaturbehandlung und die damit einhergehende Vergrößerung der Streubirne führt wieder zu einer Verschlechterung der räumlichen Auflösung. Eine leichte Vergrößerung der Korngrößen, wie durch die Hydratation einer bereits getemperten Bildplatte bei der THTH-Sequenz hervorgerufen, führt ebenso zu einer Vergrößerung der Streubirne und somit zu einer Verschlechterung der Auflösung.

- Die Kornmorphologie hat nur einen geringen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Bildplatten. Die Empfindlichkeit hängt überwiegend von der Anzahl der PSL-aktiven Zentren ab.
- Frisch gepresste Bildplatten zeigen nur eine geringe PSL-Empfindlichkeit. Diese nimmt durch die erste Hydratation der HTH-Sequenz weiter ab, steigert sich jedoch deutlich durch die folgende Temperaturbehandlung. Die abschließende Hydratation führt ebenso zu einer Verbesserung der PSL-Empfindlichkeit.
- Die erste Temperaturbehandlung der THTH-Sequenz einer frisch gepressten Probe führt zu einer starken Zunahme der PSL-Empfindlichkeit. Die folgende Hydratation bewirkt jedoch eine leichte Abnahme. Die abschließende Temperaturbehandlung und Hydratation haben jeweils einen leichten positiven Effekt auf die PSL-Empfindlichkeit. Diese liegt jedoch unter der mit der HTH-Sequenz erreichbaren PSL-Empfindlichkeit.
- Die höchste PSL-Empfindlichkeit wird mit der HTH-Sequenz erreicht, wohingegen die höchste räumliche Auflösung erreicht wird, wenn eine frisch gepresste Probe nur hydratisiert wird. Die PSL-Empfindlichkeit einer nur hydratisierten und nicht getemperten Probe ist allerdings sehr gering und für eine praktische Anwendung nicht ausreichend. Wird die frisch gepresste Probe nur getempert und nicht hydratisiert, beträgt die Auflösung circa 6 lp/mm. Die PSL-Empfindlichkeit beträgt allerdings nur ein Viertel der mit der HTH-Sequenz maximal erreichbaren PSL-Empfindlichkeit. Diese ist allerdings ausreichend, um vernünftige Röntgenbilder zu erzeugen. Damit hängt die beste Prozessabfolge von den gewünschten Eigenschaften der Bildplatten ab. Für auf beste räumliche Auflösung ausgerichtete Bildplatten wird eine gute Performance erreicht, indem die frisch gepressten Bildplatten nur getempert werden und keine weitere Behandlung stattfindet. Ein guter Kompromiss zwischen Auflösung und PSL-Empfindlichkeit wird erreicht, wenn die Bildplatte zuerst hydratisiert, dann getempert und anschließend noch einmal hydratisiert wird.
- Frisch gepresste Bildplatten zeigen nur eine geringe Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Diese steigern sich deutlich während einer Hydratation.
- Eine Temperaturbehandlung führt zu einer starken Zunahme der Eu^{2+} -Konzentration und einer Abnahme der Eu^{3+} -Konzentration. Dies liegt an der Diffusion des Europiums in das Material und der Reduzierung von Eu^{3+} zu Eu^{2+} .

-
- Die Behandlungsschritte führen zu einer Verschiebung der Emissionsbanden der PSL und Fluoreszenz. Weitere optische Untersuchungen bestätigen die Bildung, Umwandlung und Auflösung mehrerer verschiedener Phasen mit Europium-Cäsium-Bromid Zusammensetzungen.

Folgende Mechanismen wurden zur Erklärung der festgestellten Befunde diskutiert:

- Durch die Herstellung des Pulvers und der Bildplatten bilden sich europiumreiche Phasen an den Korngrenzen der CsBr-Partikel. Diese Phasen wurden als CsEuBr_3 und $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ befunden. Zusätzlich wird schon ein kleiner Teil des Europiums in die CsBr-Partikel eingebaut.
- Eine Temperaturbehandlung reduziert das Eu^{3+} zu Eu^{2+} und stimuliert die Diffusion von Eu^{3+} und Eu^{2+} in die CsBr-Matrix. PSL-aktive Zentren bilden sich in der CsBr: Eu^{2+} -Matrix und liegen, wenn die Temperaturbehandlung an Luft stattfand, ebenso in der verbleibenden $\text{CsEuBr}_3\text{:O}$ -Phase an den Korngrenzen vor.
- Die Hydrationen der Bildplatten bewirken eine Degradation und Auflösung der Korngrenzen-Phasen und Einbau des Eu^{3+} bzw. Eu^{2+} in das CsBr durch die Rekristallisation.
- Die Abschwächung der durch die Hydratation hervorgerufenen Rekristallisation nach einer vorangegangenen Temperaturbehandlung kann durch die schlechtere Wasserlöslichkeit der Korngrenzenphasen erklärt werden.

Die Morphologie der Bildplatten, die Bildung PSL-aktiver Zentren und die genaue Phasenentwicklung hängt demnach sehr stark von den Herstellungs- und Nachbehandlungsparametern ab.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Bildgebungsverfahrens mit Röntgenspeicherleuchtstoffplatten.	6
2.2	Erzeugung von Röntgenstrahlung.	9
2.3	Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie.	11
2.4	Schematische Darstellung der CsBr-Kristallstruktur.	13
2.5	Darstellung der bei der Photolumineszenz stattfindenden Prozesse als Energieschema anhand des Jablonski-Diagramms.	15
2.6	Übergänge in Eu^{2+} und Eu^{3+}	16
2.7	Banddiagramm des Speichervorgangs beim PSL-Prozess von CsBr:Eu^{2+}	17
2.8	Schematische Darstellung der Speicherzentren für Ladungsträger in CsBr.	19
2.9	Modell des PSL-aktiven Zentrums in CsBr:Eu^{2+} nach Vrielinck et al.. . .	20
2.10	Banddiagramm des Auslesevorgangs beim PSL-Prozess von CsBr:Eu^{2+}	20
2.11	Schematische Darstellung der Abhängigkeit der räumlichen Auflösung und der PSL Empfindlichkeit von der Korngröße der Bildplatten.	24
2.12	Herstellung einer Bildplatte mittels eines Binders auf einem Substrat und Einfluss des Pulvers auf die Streueigenschaften des Anregungslasers.	25
2.13	Herstellung einer Bildplatte mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) und der Einfluss der Nadelstruktur auf die Streueigenschaften des Anregungslasers.	26
2.14	Herstellung einer Bildplatte mittels Pressen des Ausgangspulvers und Einfluss der Kornmorphologie auf die Streueigenschaften des Anregungslasers.	27
3.1	Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Korngröße beim Herstellungsprozess mittels Fällungsreaktion.	30
3.2	Einfluss der Konzentration der CsBr-Lösung auf die Kornform und -größe beim Herstellungsprozess mittels Fällungsreaktion	31
3.3	Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses des Pulvers und der Prozessabfolge der Bildplattenherstellung.	32
3.4	Begriff der räumlichen Auflösung in Linienpaaren pro Millimeter.	34
3.5	Berechnung der MTF aus einem Tilted-Edge Image.	35
3.6	Vergleich der aus einer gefetteten und einer ungefetteten LSF berechneten MTF und dem Kontrastübertrag verschiedener Linienpaare. . . .	36
3.7	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der PSL-Spektren und der PSL-Ausbeute.	37

3.8	Exponentieller Abfall der PSL-Emission einer bereits getemperten und bestrahlten Probe in der Ulbricht-Kugel. Es wurde ein exponentieller Abfall mit zwei Zeitkonstanten gefittet.	37
3.9	Messaufbau zur Messung der Röntgenlumineszenz.	39
3.10	Messaufbau zur Bestimmung der Absorption.	40
3.11	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops.	40
4.1	Schematische Skizze des Aufbaus und ein Foto des Scanners.	44
4.2	Mit dem Scanner aufgenommene Beispielbilder	47
5.1	Räumliche Auflösung der Bildplatten für die Behandlungsabfolgen HTH und THTH in Abhängigkeit der Hydrierungsdauer.	50
5.2	Aussehen der Bildplatten über die Behandlungsabfolgen.	52
5.3	Schematische Darstellung der Probenmorphologie einer frisch gepressten Bildplatte.	53
5.4	Änderungen der Oberflächen-Morphologie einer frisch gepressten Bildplatte durch Hydratation an 75 Prozent Luftfeuchtigkeit.	56
5.5	Änderungen der Oberflächen-Morphologie einer bereits getemperten Bildplatte durch Hydratation an 75 Prozent Luftfeuchte.	57
5.6	Änderungen der Morphologie einer frisch gepressten Bildplatte durch Hydratation an 75 Prozent Luftfeuchtigkeit und Temperaturbehandlung bei 220 °C.	59
5.7	Änderungen der Morphologie mit unterschiedlichen Drücken gepresster Bildplatten durch Hydratation an 75 Prozent Luftfeuchte.	60
5.8	Rekristallisationstiefe und Geschwindigkeit der Rekristallisationsfront.	61
5.9	Massenzunahme der Bildplatten während der Hydratation.	62
5.10	Änderungen der Morphologie einer bereits getemperten Bildplatte durch Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchtigkeit und Temperaturbehandlung bei 220 °C.	63
5.11	XRD-Ergebnisse der untersuchten Bildplatten für die Behandlungsabfolgen HTH und THTH.	64
5.12	Änderungen der Morphologie einer frisch gepressten Bildplatte durch Hydratation an 33 Prozent Luftfeuchte und Temperaturbehandlung bei 220 °C.	66
5.13	Änderungen der Morphologie einer bereits getemperten Bildplatte durch Hydratation an 33 Prozent Luftfeuchte und Temperaturbehandlung bei 220 °C.	67
5.14	Einfluss der Morphologie auf die räumliche Auflösung.	68
6.1	Fluoreszenzemission bei der ersten Hydratation mit 75 Prozent Luftfeuchte für verschiedene Hydrationsdauern einer TH Sequenz.	72

6.2	Änderungen der Intensität der Eu^{2+} -Fluoreszenz und der Eu^{3+} -Phosphoreszenz mit zunehmender Hydrationsdauer bei 75 Prozent Luftfeuchte bei der HTH- und THTH-Sequenz. Die Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre statt.	72
6.3	Änderungen der Intensität der Eu^{2+} -Fluoreszenz und der Eu^{3+} -Phosphoreszenz mit zunehmender Hydrationsdauer mit 33 Prozent Luftfeuchte für die HTH- und THTH- Sequenz. Die Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre statt.	73
6.4	Schematische Darstellung der Rekristallisation und des Europiumeinbaus während der Hydrierung einer frisch gepressten Probe bei 75 Prozent Luftfeuchte.	74
6.5	Schematische Darstellung der Rekristallisierung und des Reduzierung des Europiums durch eine Temperaturbehandlung einer bei 75 Prozent Luftfeuchte hydratisierten Probe.	76
6.6	Schematische Darstellung der Reduzierung und des Einbaus des Europiums durch eine Temperaturbehandlung einer frisch gepressten Probe.	77
6.7	Schematische Darstellung der Rekristallisierung und des Einbaus des Europiums während der Hydrierung einer bereits getemperten Probe.	77
6.8	Verlauf der PSL-Ausbeute für mit der HTH- und THTH-Sequenz behandelten Bildplatten mit einer Hydratation bei 75 Prozent Luftfeuchte und einer Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Luft bzw. Stickstoffatmosphäre.	79
6.9	PSL-Ausbeute während der Hydratation nach der ersten Temperaturbehandlung unter Stickstoffatmosphäre bzw. an Luft für Bildplatten der HTH- und THTH-Sequenz.	81
6.10	Verlauf der PSL-Ausbeute für mit der HTH- und THTH-Sequenz behandelten Bildplatten mit einer Hydratation bei 33 Prozent Luftfeuchte und einer Temperaturbehandlung bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre.	81
6.11	PSL Spektren von aus Pulver gepressten CsBr:Eu^{2+} Bildplatten.	85
6.12	Stimulationsspektrum der PSL bei 440 nm von aus Pulver gepressten CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für die verschiedenen Schritte der Prozessabfolgen HTH und THTH.	86
6.13	PSL-Spektren bereits getemperten Bildplatten in Abhängigkeit der Prozessierung des Ausgangspulvers.	88
6.14	Querschnitt-Aufnahmen mittels REM von aus CsBr:Eu^{2+} -Pulver gepressten und an Luft bzw. in Stickstoffatmosphäre getemperte Bildplatten nach einer Hydratation für 3600 s in 75 Prozent Luftfeuchte.	89
6.15	Normierte Emissionsspektren der Eu^{2+} -Fluoreszenz von CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für HTH- und THTH-Sequenzen bei einer Hydratation mit 75 Prozent und 33 Prozent Luftfeuchte.	90
6.16	Normierte Stimulationsspektren der Eu^{2+} -Fluoreszenz von CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für die HTH- und THTH-Sequenzen.	92

6.17	Normierte Emissionsspektren der Eu^{3+} -Phosphoreszenz von CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für HTH- und THTH-Sequenzen bei einer Hydratation mit 75 Prozent Luftfeuchte.	94
6.18	Normierte Anregungsspektren der Eu^{3+} -Phosphoreszenz von CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für HTH- und THTH-Sequenzen.	95
6.19	Absorption bestrahlter Bildplatten der HTH und THTH Behandlungsabfolge über die Hydrationsdauer bei einer Wellenlänge von 680 nm. .	96
6.20	Transluzenz von CsBr:Eu^{2+} Bildplatten in Abhängigkeit von den Behandlungsschritten einer HTH Sequenz.	98
6.21	Aus der Transluzenz berechnete Absorbanz für aus CsBr:Eu^{2+} -Pulver gepresste Bildplatten der Behandlungsabfolgen HTH und THTH. . . .	99
6.22	Normierte Röntgenlumineszenz von CsBr:Eu^{2+} Bildplatten für die einzelnen Schritte der HTH- und THTH-Sequenzen.	100
6.23	Schematische Darstellung der Phasenentwicklung und des Einbaus des Europiums in das CsBr -Matrixmaterial der Bildplatten während der Temperaturbehandlungen und der Hydrationen der HTH- und THTH-Sequenz.	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Chemische und physikalische Kenngrößen von Cäsiumbromid.	12
2.2	Lumineszenz-Zentren in CsBr und CsBr:Eu ²⁺	21
4.1	Einfluss verschiedener Parameter auf die räumliche Auflösung der Bildplatten.	45
5.1	Einfluss der Hydratation und des Pressdruckes auf die Dicke der Bild- platten.	62
6.1	Vergleich der Veränderung der räumlichen Auflösung und der PSL- Ausbeute über die Behandlungsschritte.	82
6.2	Änderungen der Zeitkonstanten t_1 und t_2 des Abfalls der PLS- Intensitäten der HTH- und THTH-Sequenzen.	83



Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Röntgen, "On a new kind of rays," *Science*, vol. 3, no. 59, pp. 227–231, 1896.
- [2] M. I. Pupin, "Röntgen rays," *Science*, vol. 3, no. 59, pp. 231–235, 1896.
- [3] E. B. Frost, "Experiments on the X-rays," *Science*, vol. 3, no. 59, pp. 235–236, 1896.
- [4] P. C. Bunch, E. Kenneth, E. Huff, and R. V. Metter, "Sources of noise in high-resolution screen-film radiography," in *Application of Optical Instrumentation in Medicine XIV and PACS IV*, vol. 626, pp. 64–74, 1986.
- [5] G. Zweig and D. A. Zweig, "Radioluminescent imaging: factors affecting total light output," *American Journal of Roentgenology*, vol. 141, no. 6, pp. 1362–1369, 1983.
- [6] M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, and H. Kato, "Computed Radiography Scanning Utilizing Laser Stimulated Luminescence," *Radiology*, vol. 148, pp. 833–838, 1983.
- [7] M. Thoms, "The dynamic range of X-ray imaging with image plates," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 389, no. 3, pp. 437–440, 1997.
- [8] H. von Seggern, "Photostimulable X-ray storage phosphors: a review of present understanding," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 29, no. 2, pp. 254–268, 1999.
- [9] B. Schmitt, M. Fuchs, E. Hell, W. Knüpfer, P. Hackenschmied, and A. Winnacker, "Structured alkali halides for medical applications," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, no. 1-4, pp. 800–804, 2002.
- [10] J. R. Leblans, P. Willems, and L. B. Alaerts, "New needle-crystalline detector for X-ray computer radiography (CR)," *NDT.net*, vol. 7, no. 12, 2002.
- [11] P. Leblans, L. Struye, and P. Willems, "New needle-crystalline CR detector," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 4320, 2001.
- [12] S. Schweizer, S. Assmann, A. Edgar, and J. M. Spaeth, "Radiation damage in rare-earth and bromine-doped fluorozirconate glass ceramics as basis for novel X-ray storage phosphors," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*,

Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 166, pp. 508–510, 2000.

- [13] S. Schweizer, S. Assmann, M. Secu, A. Edgar, and J. M. Spaeth, “Glass ceramics as X-ray storage phosphors for high spatial resolution,” *Radiation Measurements*, vol. 33, no. 5, pp. 487–490, 2001.
- [14] S. Schweizer and J. A. Johnson, “Fluorozirconate-based glass ceramic X-ray detectors for digital radiography,” *Radiation Measurements*, vol. 42, no. 4-5, pp. 632–637, 2007.
- [15] N. M. Winch, *Radiation imaging with caesium bromide storage phosphors*. PhD thesis, Victoria University of Wellington, 2013.
- [16] P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk, and A. Winnacker, “Precipitation-induced photostimulated luminescence in CsBr:Eu²⁺,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 9, pp. 5109–5117, 2003.
- [17] M. Weidner, M. Batentschuk, F. Meister, A. Osvet, A. Winnacker, J. P. Tahon, and P. Leblans, “Luminescence spectroscopy of Eu²⁺ in CsBr:Eu needle image plates (NIPs),” *Radiation Measurements*, vol. 42, no. 4-5, pp. 661–664, 2007.
- [18] G. A. Appleby, J. Zimmermann, S. Hesse, O. Karg, and H. von Seggern, “Sensitization of the photostimulable X-ray storage-phosphor CsBr:Eu²⁺ following room-temperature hydration,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, p. 073511, 2009.
- [19] S. Schweizer, “Review Article Physics and Current Understanding of X-Ray Storage Phosphors,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 187, no. 2, pp. 335–393, 2001.
- [20] A. Lakshmanan, “Radiation induced defects and photostimulated luminescence process in BaFBr : Eu²⁺,” *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, vol. 153, no. 1, pp. 3–27, 1996.
- [21] A. Gurvich, C. Hall, I. Kamenskikh, I. Munro, V. Mikhailin, and J. Worgan, “Phosphors for luminescent image plates,” *Journal of X-Ray Science and Technology*, vol. 6, no. 1, pp. 48 – 62, 1996.
- [22] P. Leblans, D. Vandenbroucke, and P. Willems, “Storage phosphors for medical imaging,” *Materials*, vol. 4, no. 6, pp. 1034–1086, 2011.
- [23] P. Allisy-Roberts and W. J., *Farr’s Physics for Medical Imaging*. Elsevier, 2008.
- [24] J. Lilley, *Nuclear Physics: Principles and Applications*. Wiley, 2001.
- [25] E. M. A. Hussein, *Handbook on Radiation Probing, Gauging, Imaging and Analysis: Volume I*. Springer-Verlag, 2010.
- [26] W. Demtröder, *Experimentalphysik 4: Kern-, Teilchen- und Astrophysik*. Springer-Verlag, 2010.

-
- [27] D. R. Lide, *85th Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.: CRC Press, 2004.
- [28] T. Hangleiter, U. Rogulis, C. Dietze, J.-M. Spaeth, P. Willems, L. Struye, and P. Leblans, "The X-ray storage phosphors RbBr:Tl^+ and KBr:In^+ and other In^+ and Ga^+ doped alkali halides," *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications*, pp. 452–455, 1995.
- [29] R. Gross and A. Marx, *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018.
- [30] R. Kassing, ed., *Bergmann, Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik*. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2005.
- [31] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [32] K. Murthy and H. Virk, "Luminescence phenomena: An introduction," *Defect and Diffusion Forum*, vol. 347, pp. 1–34, 12 2013.
- [33] P. Hackenschmied, G. Zeitler, M. Batentschuk, A. Winnacker, B. Schmitt, M. Fuchs, E. Hell, and W. Knüpfer, "Storage performance of X-ray irradiated doped CsBr ," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, no. 1-4, pp. 163–167, 2002.
- [34] J. Rubio, "Doubly-valent halide Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no. I, pp. 101–174, 1991.
- [35] J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya, and Y. Satow, "A new type of X-ray area detector utilizing laser stimulated luminescence," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A*, vol. 246, no. 1-3, pp. 572–578, 1986.
- [36] R. Fasbender, *Speicherleuchtstoffschichten für die Röntgenmaterialanalytik*. PhD thesis, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 1998.
- [37] W. B. Fowler, *Physics of color centers*. New York, London: Academic Press, 1968.
- [38] A. M. Gurvich and V. Mikhailin, "Crystal phosphors for storage luminescent screens," *Russian Chemical Reviews*, vol. 61, p. 576, 1992.
- [39] N. Itoh, "Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides," *Advances in Physics*, vol. 31, no. December 2012, pp. 491–551, 1982.
- [40] K. Takahashi, K. Kohda, and J. Miyahara, "Mechanism of photostimulated luminescence in BaFX:Eu^{2+} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) phosphors," *Journal of Luminescence*, vol. 31, pp. 266–268, 1984.
- [41] K. Takahashi, J. Miyahara, and Y. Shibahara, "Photostimulated Luminescence (PSL) and Color Centers in BaFX:Eu^{2+} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Phosphors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, no. 6, p. 1492, 1985.

-
- [42] F. Loncke, H. Vrielinck, P. Matthys, F. Callens, J. P. Tahon, and P. Leblans, "Electron paramagnetic resonance study of a Eu^{2+} related defect in CsBr:Eu needle image plates for computed radiography," *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 69, no. 5, pp. 1322–1326, 2008.
- [43] F. Loncke, H. Vrielinck, P. Matthys, F. Callens, J. P. Tahon, and P. Leblans, "Paramagnetic Eu^{2+} center as a probe for the sensitivity of CsBr X-ray needle image plates," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 20, pp. 23–25, 2008.
- [44] F. Loncke, H. Vrielinck, P. Matthys, F. Callens, J. P. Tahon, P. Leblans, I. Ahmad, and E. Goovaerts, "Temperature dependence of Eu-related EPR spectra in CsBr:Eu needle image plates," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, no. 17, pp. 1–9, 2009.
- [45] H. Vrielinck, F. Loncke, J. P. Tahon, P. Leblans, P. Matthys, and F. Callens, "Electron nuclear double resonance study of photostimulated luminescence active centers in CsBr:Eu $^{2+}$ medical imaging plates," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 5, pp. 1–9, 2011.
- [46] P. Jakes, J. Zimmermann, H. Von Seggern, A. Ozarowski, J. Van Tol, and R.-A. Eichel, "Eu $^{2+}$ -doped CsBr photostimulable X-ray storage phosphors - analysis of defect structure by high-frequency EPR," *Functional Materials Letters*, vol. 7, no. 01, p. 1350073, 2014.
- [47] M. Thoms, H. von Seggern, and A. Winnacker, "Spatial correlation and photostimulability of defect centers in the X-ray-storage phosphor BaFBr:Eu $^{2+}$," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 44, no. 17, 1991.
- [48] H. Von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, and G. Lange, "Physical model of photostimulated luminescence of X-ray irradiated BaFBr:Eu $^{2+}$," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 3, pp. 1405–1412, 1988.
- [49] J. Zimmermann, *Untersuchungen zur Strahlenstabilität des Röntgenspeicherleuchtstoffes CsBr:Eu $^{2+}$* . PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [50] G. A. Appleby, P. Kroeber, J. Zimmermann, and H. von Seggern, "Influence of oxygen doping and hydration on photostimulated luminescence of CsBr and CsBr:Eu $^{2+}$," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, 2011.
- [51] G. A. Appleby, J. Zimmermann, S. Hesse, and H. von Seggern, "Photoluminescence and photostimulated luminescence of oxygen impurities in CsBr," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, 2011.
- [52] C. Lushchik, I. Kuusmann, and V. Plekhanov, "Luminescence of free and self-trapped excitons in ionic crystals," *Journal of Luminescence*, vol. 18/19, pp. 11–18, 1979.

-
- [53] Y. V. Zorenko, R. M. Turchak, W. Gryk, and M. Grinberg, "Luminescent spectroscopy of Eu^{2+} centers in CsBr:Eu single crystals at 10–550 K," *Journal of Luminescence*, vol. 106, no. 3–4, pp. 313–320, 2004.
- [54] Y. V. Zorenko, R. M. Turchak, T. I. Voznjak, and Y. B. Mamai, "Luminescence of aggregate centers in CsBr:Eu^{2+} single crystals," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 73, no. 3, pp. 406–410, 2006.
- [55] S. Hesse, J. Zimmermann, H. von Seggern, H. Ehrenberg, H. Fuess, C. Fasel, and R. Riedel, " CsEuBr_3 : Crystal structure and its role in the photostimulation of CsBr:Eu^{2+} ," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 8, p. 083506, 2006.
- [56] S. Hesse, J. Zimmermann, H. von Seggern, H. Ehrenberg, and H. Fuess, "The role of segregations and oxygen doping in the photostimulation mechanism of CsBr:Eu^{2+} ," *Radiation Measurements*, vol. 42, no. 4–5, pp. 638–643, 2007.
- [57] V. P. Savel'ev, V. P. Avdonin, L. D. Dugarova, A. P. Nedashkovskii, and B. T. Plachenov, "Aggregation of $\text{Eu}^{2+}\text{-V}_{\text{Cs}}^-$ -centers in europium-activated alkali halide crystals," *Soviet physics, Solid state*, vol. 16, no. 4, 1974.
- [58] G. Schierning, "Untersuchung von Nanophasen und deren Einfluss auf den Speichermechanismus von CsBr:Eu ," *Dissertation*, 2005.
- [59] H. Ehrenberg, H. Fuess, S. Hesse, J. Zimmermann, H. von Seggern, and M. Knapp, "Structures of CsEuBr_3 and its degradation product $\text{Cs}_2\text{EuBr}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$," *Acta Crystallographica. Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 63, no. 2, pp. 201–204, 2007.
- [60] G. A. Appleby, J. Zimmermann, S. Hesse, O. Karg, and H. von Seggern, "Sensitization and radiation hardening of the photostimulable X-ray storage phosphor CsBr:Eu^{2+} ," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 20, no. S1, pp. 54–58, 2009.
- [61] N. M. Winch and A. Edgar, "Light scattering in glass ceramic X-ray storage phosphors," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 2, 2009.
- [62] N. W. Marshall, K. Lemmens, and H. Bosmans, "Physical evaluation of a needle photostimulable phosphor based CR mammography system," *Medical Physics*, vol. 39, no. 2, p. 811, 2012.
- [63] N. M. Winch and A. Edgar, "Transparent caesium bromide storage-phosphors for radiation imaging," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 209, no. 12, pp. 2427–2432, 2012.
- [64] A. E. Nielsen and O. Söhnle, "Interfacial tensions electrolyte crystal-aqueous solution, from nucleation data," *Journal of Crystal Growth*, vol. 11, pp. 233–242, 1971.

-
- [65] M. R. Ganjali, V. K. Gupta, F. Faridbod, and P. Norouzi, *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [66] G. Wulff, "Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 34, no. 1-6, 1901.
- [67] J. Arsic, I. C. Reynhout, W. J. P. Van Enckevort, and E. Vlieg, "Equilibrium morphologies and thermal roughening of cesium halides," *Journal of Crystal Growth*, vol. 245, no. 1-2, pp. 171–179, 2002.
- [68] J. Arsic, I. C. Reynhout, W. J. P. Van Enckevort, and E. Vlieg, "Growth and characterization of cesium halides with cubic morphologies," *Journal of Crystal Growth*, vol. 253, no. 1-4, pp. 472–480, 2003.
- [69] E. Buhr, S. Günther-Kohfahl, and U. Neitzel, "Accuracy of a simple method for deriving the presampled modulation transfer function of a digital radiographic system from an edge image.," *Medical physics*, vol. 30, no. 9, pp. 2323–2331, 2003.
- [70] T. Ludwig, "Rasterelektronenmikroskop."
- [71] J. Meng, L. Zhao, J. Wu, and L. Song, "The role of hydrogen- and hydroxyl-doping in CsBr:Eu²⁺," *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 8, pp. 850–853, 2009.
- [72] Z. Xiao, T. Mazur, J. Driewer, and H. H. Li, "The role of oxygen in the photostimulation luminescence process of europium doped potassium chloride," *Medical Image Analysis*, vol. 116, no. 8, pp. 1477–1490, 2016.
- [73] R. A. Hansel, Z. Xiao, Y. Hu, O. Green, D. Yang, and H. Harold Li, "The role of activator concentration and precipitate formation on optical and dosimetric properties of KCl:Eu²⁺ storage phosphor detectors," *Medical Physics*, vol. 40, no. 9, pp. 1–8, 2013.
- [74] N. Kurata, N. Kubota, Y. Takei, and H. Nanto, "Eu-doped CsBr phosphor as a new optically-stimulable phosphor material for medical X-ray imaging sensor," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 119, no. 1-4, pp. 398–401, 2006.
- [75] N. Suriyamurthy, B. Panigrahi, K. Dukenbayev, R. Annapurna, S. Sekatskii, and G. Dietler, "Luminescence studies on photostimulable phosphor CsBr:Eu²⁺," *Journal Of Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 168, no. 2, pp. 146–152, 2013.
- [76] M. Weidner, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, J. P. Tahon, and P. Leblans, "Creation of storage centers in CsBr: Eu²⁺ needle image plates by vacuum ultraviolet radiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 6, pp. 1–5, 2009.

-
- [77] F. J. López, H. Murrieta, A. Hernandez, and O. Rubio, "Optical absorption and luminescence investigation of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 22, no. 12, pp. 6428–6439, 1980.
- [78] I. Aguirre de Carcer, F. Cusso, and F. Jaque, "Afterglow and photoconductivity in europium-doped alkali halides," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 15, pp. 812–815, 1988.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Elmar Lars Kersting
Geburtsdatum:	17.04.1987
Geburtsort:	Münster in Westfalen

Promotion

seit 02/2013	Dissertation: <i>Transparente, hochauflösende Röntgenspeicherleuchtstoffplatten auf Basis europiumdotiertem Cäsiumbromids</i> Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU-Darmstadt.
--------------	--

Studium

01/2012 - 06/2012	Diplomarbeit: <i>2D-Simulation von organischen Feldeffekt-Transistoren</i> Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU-Darmstadt.
10/2006 - 6/2012	Studium der Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt Abschluss Diplom-Ingenieur

Schulbildung

1999 - 2006	Hanns-Seidel-Gymnasium Hösbach
1997 - 1999	Röntgen-Gymnasium Würzburg
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife/Abitur
1997 - 1997	Grundschule Versbach
1993 - 1997	Grundschule Höchberg



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H. von Seggern gilt mein besonderer Dank für das entgegengebrachte Vertrauen, die Betreuung und das Interesse an meiner Arbeit. Sein wissenschaftlicher Enthusiasmus und seine Kreativität sind mir stets große Motivation und Vorbild. In zahlreichen Diskussionen konnte ich fachlich viel lernen.

Herrn Prof. Dr. Karsten Durst möchte ich für das Interesse und die Begutachtung meiner Arbeit danken.

Meinen Kollegen vom Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften möchte ich für die schöne Zeit und das gute Arbeitsklima danken. Dr. Jörg Zimmermann betreute mich in der Anfangszeit und sorgte für einen guten Start meiner Doktorandenzeit. Durch meine ehemaligen und derzeitigen Kollegen konnte ich vieles in Diskussionen lernen und die Promotionszeit genießen. Benedikt Sykora, Paul Mundt, Oili Pekkola, Tobias Könyves-Toth und Corinna Biethan waren stets sehr gute Bürokollegen und sorgten immer für eine tolle Atmosphäre während und auch außerhalb der Arbeitszeit. Bernd Stoll gilt mein Dank für die Unterstützung bei elektronischen Problemen. Es war stets eine angenehme und schöne Zusammenarbeit.

Mein Dank gilt auch der Werkstatt des Fachbereiches, die mir bei vielen mechanischen und konstruktiven Problemen half.

Ich möchte ebenfalls der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danken, durch deren Unterstützung und Finanzierung meine Arbeit erst möglich wurde.

Meinen Freunden und Studienkollegen Michael Bachmann, Stefan Winter und Stefan Roth möchte ich für die wöchentlichen Stammtischtreffen und dem im Laufe der Zeit immer stärker gewordenem Interesse an meiner Doktorarbeit danken. Meiner Freundin Svenja Müller danke ich für ihre Unterstützung und die Motivationsspritzen vor allem in der Endphase meiner Promotion.

An meine Eltern: Vielen Dank für alles was ihr für mich getan habt. Ihr seid die Besten!